



Sofia Isabel Dias Pinto

Licenciada em Engenharia do Ambiente

Produção de biocombustíveis líquidos por pirólise seguida de hidrogenação de misturas de óleos vegetais num conceito de bio-refinaria

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Energia e
Bioenergia

Orientador: Doutora Filomena Pinto, LNEG

Co-orientador: Prof. Doutora Margarida Gonçalves, FCT/UNL

Júri:

Presidente: Prof. Doutora Benilde Simões Mendes

Arguente: Doutora Paula Alexandra da C. Costa

Vogal: Doutora Maria Filomena Jesus Pinto

Vogal: Prof. Doutora Maria Margarida Boavida Pontes Gonçalves



**FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA**

Março 2013

Sofia Isabel Dias Pinto

**Produção de biocombustíveis líquidos por pirólise seguida
de hidrogenação de misturas de óleos vegetais num
conceito de bio-refinaria**

Dissertação apresentada à Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e
Tecnologia, para obtenção do Grau de Mestre em Energia e Bioenergia

Orientador: Prof. Doutora Filomena Pinto, LNEG
Co-orientador: Prof. Doutora Margarida Gonçalves, FCT/UNL

**Lisboa
Março 2013**

FICHA TÉCNICA

Título: Produção de biocombustíveis líquidos por pirólise seguida de hidrogenação de misturas de óleos vegetais num conceito de bio-refinaria.

Autora: Sofia Isabel Dias Pinto

Objectivo do presente trabalho: Dissertação apresentada à Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciência e Tecnologia, para obtenção do grau de mestre em Energia e Bioenergia

Orientação científica do trabalho: Professora Doutora Filomena Pinto (LNEG)

Co-orientação científica do trabalho: Professora Doutora Margarida Gonçalves (FCT/UNL, DCTB)

Contactos da autora: Rua Professor Vieira de Almeida, nº5, 7ºG, 1600-664 Lisboa, Portugal

Correio Electrónico: sofiapintas@hotmail.com

Telefone: (+351) 91 691 83 11

Local: Lisboa, Portugal

Ano: 2013

O conteúdo da presente dissertação é da inteira responsabilidade do autor.

Não é autorizada a reprodução, total ou parcial, do conteúdo da presente dissertação, sem a autorização prévia do autor, por escrito.

É autorizada a citação do conteúdo da presente dissertação, desde que acompanhada da respectiva referência bibliográfica, de acordo com as normas internacionais e de citação de trabalhos científicos.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

À minha avó Marieta, que me ensinou o quão bom é aprender...

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar quero agradecer aos meus Pais, por incentivarem e apoiarem todas as minhas escolhas académicas, sem a sua ajuda nada disto seria possível.

Agradeço à Professora Doutora Filomena Pinto pela motivação que me transmitiu em todos os momentos, pelo apoio e total disponibilidade, pelo esclarecimento das dúvidas que foram aparecendo e pela orientação criteriosa de todo este trabalho.

À Professora Doutora Margarida Gonçalves agradeço, por despertar em mim o interesse pelo tema nas suas aulas de mestrado, pelos conhecimentos transmitidos durante o trabalho, principalmente pelas técnicas experimentais partilhadas e por todo o trabalho realizado no laboratório.

Não menos importante foi o meu colega e amigo João Pelica, a quem devo toda a ajuda e disponibilidade recebida nos trabalhos laboratoriais, esclarecendo-me sempre de uma forma simplista e clara e por todo o positivismo e força que me transmitiu, quando mais precisei deles.

Em especial, agradeço às minhas irmãs, porque mesmo sem perceberem nada do tema são minhas irmãs e isso faz delas as minhas melhores amigas, que das mais diversas formas apoiaram e estiveram sempre comigo no decorrer deste trabalho. Agradeço igualmente à minha prima Margarida, que com a sua experiência e persistência me ajudou a resolver pequenos problemas que surgiram de forma inesperada.

Por fim, agradeço a todos os meus amigos, a uns pela paciência e pela compreensão transmitidas durante a minha ausência e pouca disponibilidade, a outros pelo interesse demonstrado pelo tema e a outros simplesmente pela companhia e motivação nas longas horas de trabalho. Foram igualmente importantes!

RESUMO

A presente dissertação tem como principal objectivo o aproveitamento de óleos vegetais para produção de biocombustíveis líquidos, através da conversão termoquímica de misturas de óleo vegetal alimentar usado com óleo de bagaço de azeitona bruto. Assim é possível encontrar uma alternativa ao uso alimentar deste último, que pode apresentar elevados riscos para a saúde humana. Este óleo é um sub-produto da indústria do azeite, com composição semelhante a outros óleos vegetais e que se encontra a um preço inferior no mercado.

A mistura dos óleos vegetais é sujeita a um processo de “*cracking*” por pirólise em atmosfera inerte e em condições moderadas de pressão e temperatura e o bio-óleo resultante é depois sujeito a hidrogenação (HVO), com o intuito de produzir hidrocarbonetos para utilizar como combustível líquido em motores convencionais.

Com este trabalho pretende-se estudar o efeito das misturas de óleos vegetais e investigar se estas são favoráveis ou não, em cada uma das etapas, de forma a maximizar os rendimentos de ambas as fracções de destilação e a minimizar os gastos associados a estes processos. A temperatura de reacção de 400°C foi usada para ambos os processos. Selecionou-se um tempo de reacção de 30 e 60 minutos, um volume de óleo inicial de aproximadamente 90 e 40 mL e uma pressão inicial de 50 e 160 psi, consoante a atmosfera de reacção, isto é, azoto (N₂) para a pirólise ou hidrogénio (H₂) para a hidrogenação, respectivamente e na ausência de catalisadores.

Os rendimentos de produtos líquidos variaram entre 75 e 90% (m/m), tendo-se obtido o maior rendimento na hidrogenação de 25% de óleo vegetal alimentar usado. Os rendimentos de produtos gasosos variaram entre 5 e 22% (m/m), tendo-se verificado o maior rendimento na pirólise de 100% de óleo vegetal alimentar usado. Os produtos gasosos foram analisados por cromatografia gasosa, obtendo-se a maior concentração de hidrocarbonetos no ensaio de pirólise de 100% óleo de bagaço de azeitona.

Na destilação dos produtos líquidos, o maior rendimento da fracção leve (25-150°C) obteve-se na hidrogenação de 100% de óleo de bagaço de azeitona puro, registando-se o valor de 75% (m/m). Relativamente à fracção pesada (150-309°C), o maior rendimento observou-se na hidrogenação de 75% de óleo vegetal alimentar usado, com o valor de 64% (m/m).

Na análise dos produtos líquidos por GC-FID, verificou-se que na fracção leve (25-150°C) e em ambas as etapas, as misturas de 25 e 50% de óleo vegetal alimentar usado apresentaram um maior teor de compostos mais leves (entre C₆ e C₁₀), enquanto que as misturas de 50, 75 e 100% de óleo vegetal alimentar usado apresentaram um maior teor de compostos mais pesados (entre C₁₂ e C₁₇). Quanto à fracção pesada (150-309°C), verificou-se quase ausência de compostos leves (entre C₆ e C₁₀) e o teor em compostos mais pesados (entre C₁₂ e C₁₇) é superior nesta fracção e semelhante em

todas as misturas, com exceção da mistura de 50% que não apresenta esta gama de compostos, verificando-se que esta possui na sua maioria compostos com mais de 17 átomos de carbono.

Palavras-chave: Hidrogenação, HVO, óleo de bagaço de azeitona bruto, biocombustíveis, combustível líquido, pirólise.

ABSTRACT

The major objective of this project was to produce liquid biofuel using mixtures of vegetable oils, used cooking vegetable oil and olive pomace oil, respectively. Liquid biofuel is obtained through thermochemical conversion of the oil mixtures. It is of great important to find alternative applications for olive pomace oil, which is a sub-product of olive industry, because it presents serious risks to the public health but also to take advantage of its low market prices.

In the beginning the mixture of oils is subjected to a “cracking” process by pyrolysis in inert atmosphere with moderate pressure and temperatures conditions. The resulting bio-oil is then exposed to an hydrogenation process (HVO) to maximize the production of hydrocarbons. These are the compounds that will be used as a liquid fuel in conventional motors.

The work herein described is mainly focused on the optimization of the bio-fuel production process. Namely, establish the appropriate ratio of these vegetable oils present in the mixture, which can lead to high yields with minimal costs. Experimental conditions used were: temperature, 400°C in both processes; reaction time, 30 or 60 minutes; initial oil volume 90 or 40 mL; pressure, 50 or 60 psi; nitrogen (N₂) atmosphere for pyrolysis and hydrogen (H₂) atmosphere to hydrogenation. Reactions occurred without the presence of catalysts.

Results revealed that the liquid products yield oscillated between 75% and 90% (m/m), with the maximum yield obtained for the in the hydrogenation of 25% of used vegetable cooking oil, according to the previously described conditions. The yield of gaseous products oscillated between 5% and 22% (m/m), with the highest yield registered in the pyrolysis of 100% of olive pomace oil. The gaseous products were analyzed by gas chromatography and the highest concentration of hydrocarbons was obtained by pyrolysis of 100% of olive pomace oil.

Distillation of liquid products showed that the maximum yield obtained from the lighter fraction (25°C - 150°C) was 75% (m/m) for hydrogenation of 100% pure olive pomace oil. Regarding the heavier fraction (150°C - 309°C), the highest yield was 64% (m/m), observed in the 75% hydrogenation of vegetable cooking oil.

From the analysis of liquid products by GC-FID, it was observed that in the lighter fraction and in both stages, the mixtures of 25% and 50% of vegetable cooking oil, presented a higher content of lighter compounds (from C₆ and C₁₀). On the other hand, the mixtures of 50%, 75% and 100% of vegetable cooking oil revealed a higher content of heavier compounds (from C₁₂ to C₁₇). Regarding the heavier fraction, results showed an absence of the lighter compounds (from C₆ to C₁₀) and an enrichment in heavier ones (from C₁₂ to C₁₇). Similar results were observed for all mixtures in this fraction except for the mixture of 50%. This result confirms that this mixture is mainly composed of hydrocarbons with more than 17 carbon atoms.

Keywords: Hydrogenation, HVO, olive pomace oil, biofuels, liquid fuel and pyrolysis.

ÍNDICE DE MATÉRIAS

AGRADECIMENTOS	IX
RESUMO	XI
ABSTRACT	XIII
ÍNDICE DE FIGURAS	XIX
ÍNDICE DE TABELAS	XXV
LISTA DE ABREVIATURAS E SIMBOLOGIA.....	XXVII
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. DEPÊNDENCIA DOS COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS NO SECTOR DOS TRANSPORTES	1
1.2. POLÍTICAS E ESTRATÉGIAS ADOPTADAS.....	5
1.2.1. A situação na União Europeia	5
1.2.2. A situação em Portugal	8
2. ÓLEOS PARA PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS.....	11
2.1. CULTURAS OLEAGINOSAS	11
2.2. O CONTRIBUTO DO SECTOR DO AZEITE	11
2.2.1. Produtos e sub-produtos do sector do azeite.....	12
2.2.2. Óleo de bagaço de azeitona.....	14
2.3. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS ÓLEOS	15
2.3.1. Triglicéridos	15
2.4. PROPRIEDADES DOS ÓLEOS.....	17
2.4.1. Índice de acidez, índice de iodo e teor em água.....	17
2.5. COMPARAÇÃO COM OUTROS ÓLEOS VEGETAIS	17
2.6. ALTERNATIVA AO USO DO ÓLEO DE BAGAÇO DE AZEITONA PARA FINS ALIMENTARES.....	18
2.7. ÓLEOS VEGETAIS ALIMENTARES USADOS	19
3. TIPOS DE BIOCOMBUSTÍVEIS	21
3.1. O PRESENTE E O FUTURO	21
3.2. PROPRIEDADES IMPORTANTES DOS COMBUSTÍVEIS PARA A UTILIZAÇÃO NO SECTOR DOS TRANSPORTES	23
3.3. BIOCOMBUSTÍVEIS PRODUZIDOS A PARTIR DE ÓLEOS VEGETAIS.....	24
3.3.1. Biodiesel (FAME).....	24
3.3.2. Reagentes	25
3.4. HIDROTRATAMENTO DE ÓLEOS VEGETAIS (HVO)	26
3.5. ANÁLISE COMPARATIVA: FAME E HVO	27
3.6. PROCESSOS DE PRODUÇÃO	29
3.7. REACÇÕES QUÍMICAS DO PROCESSO HVO	29
3.7.1. Hidrogénio	30
3.7.2. Reacções de desoxigenação selectiva	31
3.7.2.1. Hidrodesoxigenação	31

3.7.2.2.	Descarboxilação e Descarbonilação	31
3.7.3.	Reacções de desoxigenação não selectiva	32
3.7.4.	Processo de hidroisomerização	33
3.7.5.	Características do processo HVO	33
3.7.5.1.	Catalisadores e selectividade	33
3.7.5.2.	Temperatura e Pressão	33
3.7.5.3.	Tempo	34
4.	TECNOLOGIAS EXISTENTES JÁ TESTADAS	37
4.1.	O PROCESSO <i>ECOFINING</i>	37
4.2.	O PROCESSO H-BIO	38
5.	ANÁLISE DE CICLO DE VIDA DO PROCESSO HVO	41
6.	JUSTIFICAÇÃO DO TRABALHO DESENVOLVIDO	43
7.	PARTE EXPERIMENTAL	45
7.1.	MATERIAIS USADOS	45
7.2.	INSTALAÇÃO EXPERIMENTAL	46
7.3.	MÉTODO EXPERIMENTAL	47
7.3.1.	Preparação do ensaio	47
7.3.2.	Realização do ensaio	48
7.3.3.	Análise dos óleos vegetais por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (GC-FID)	50
7.4.	ANÁLISE E CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS OBTIDOS	51
7.4.1.	Determinação do volume dos produtos gasosos	51
7.4.2.	Determinação da massa volúmica dos produtos gasosos	52
7.4.3.	Determinação do rendimento dos produtos	52
7.4.4.	Análise dos produtos gasosos por cromatografia gasosa (GC)	52
7.4.5.	Destilação dos produtos líquidos	53
7.4.6.	Análise dos produtos líquidos por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (GC-FID)	54
8.	APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS	57
8.1.	ENSAIOS EXPERIMENTAIS	57
8.1.1.	Condições experimentais estudadas	57
8.1.2.	Balanço mássico ao reactor	57
8.2.	RENDIMENTO DOS PRODUTOS DE REACÇÃO	58
8.2.1.	Efeito das misturas de óleos vegetais	59
8.2.2.	Comparação entre pirólise e hidrogenação	60
8.2.3.	Comparação entre a pirólise e o processo global	62
8.3.	ANÁLISE DOS PRODUTOS GASOSOS	63
8.3.1.	Massa volúmica dos produtos gasosos	63
8.3.2.	Análise da composição dos produtos gasosos por cromatografia gasosa (GC)	64
8.3.2.1.	Efeito das condições de conversão termoquímica	65

8.3.2.2.	Efeito das misturas de óleos vegetais	67
8.4.	ANÁLISE DOS PRODUTOS LÍQUIDOS	69
8.4.1.	Rendimentos de destilação	69
8.4.1.1.	Efeito das condições de conversão termoquímica.....	70
8.4.1.2.	Efeito das misturas de óleos vegetais	71
8.4.2.	Análise dos produtos líquidos por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (GC-FID).....	75
8.4.2.1.	Efeito das misturas de óleos vegetais	78
9.	CONCLUSÕES	85
10.	TRABALHO FUTURO	89
11.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91
ANEXO I – EXEMPLOS DE PERFIS DE VARIAÇÃO DE PRESSÃO E TEMPERATURA DURANTE OS ENSAIOS EXPERIMENTAIS		96
ANEXO II – EXEMPLOS DE ANÁLISES DE CROMATOGRAMAS POR GC-FID.....		98

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 - Procura energética mundial por fonte. Adaptado: (Agência Internacional de Energia, <i>World Energy Outlook</i> , 2006)	1
Figura 1.2 – Estimativa de emissões de CO ₂ , a nível mundial. (Revisão estatística da energia no mundo, BP, 2012).....	3
Figura 1.3 – Estimativa de emissões de CO ₂ , para o Etanol e Biodiesel (F.O.Licht, REN21, <i>Worldwatch Institute</i>)	4
Figura 1.4 - Produção total de biodiesel da UE-27 (European Biodiesel Board, 2013; http://www.ebb-eu.org)	5
Figura 2.1 – Produtos, subprodutos e resíduos na indústria do azeite (Freitas, 2007)	13
Figura 2.2 – Produção de óleo de bagaço de azeitona bruto em Portugal (INE, 2007)	15
Figura 2.3 – Constituição de um Triglicérido.....	16
Figura 3.1 – Processos e tecnologias de produção de biocombustíveis a partir de vários tipos de matérias-primas. Adaptado: (Naik, et al. 2010).....	22
Figura 3.2 – Processo de Transesterificação na produção de biodiesel (FAME) (Santos, 2007)	25
Figura 3.3 – Resumo do processo de hidrotratamento de óleos vegetais (HVO). Adaptado: (Rogelio Sotelo-Boyás, et al, 2010)	27
Figura 3.4 – Reacções características do processo HVO. (Martins, 2011)	30
Figura 4.1 - Diagrama da tecnologia Ecofining (www.uop.com , 2013).....	37
Figura 4.2 – Diagrama da tecnologia H-Bio (www.petrobras.com.br)	38
Figura 5.1 – Ciclo de vida do processo HVO. Adaptado: (Rickard Arvidsson, et al., 2011)	41
Figura 7.1 – Instalação experimental usada no presente trabalho. Adaptado: (Telles Varela, 2012)..	46
Figura 7.2 – Perfil exemplificativo da variação típica da temperatura e pressão durante um ensaio de pirólise. (50% de óleo vegetal de bagaço de azeitona bruto + 50% de óleo vegetal alimentar usado)	49
Figura 7.3 – Perfil exemplificativo da variação típica da temperatura e pressão durante um ensaio de hidrogenação. (50% de óleo vegetal de bagaço de azeitona bruto + 50% de óleo vegetal alimentar usado).....	50
Figura 8.1 - Efeito da mistura de óleo de bagaço de azeitona bruto e óleo alimentar usado no rendimento dos produtos. Condições constantes de pirólise: temperatura 400°C; 30 min. tempo de reacção; pressão inicial 50 psi.	59
Figura 8.2 - Efeito da mistura de óleo de bagaço de azeitona bruto e óleo alimentar usado no rendimento dos produtos. Condições constantes de Hidrogenação: temperatura 400°C; 60 min. tempo de reacção; pressão inicial 160 psi.	60

Figura 8.3 - Efeito da mistura de óleo de bagaço de azeitona bruto e óleo alimentar usado no rendimento dos produtos. Condições constantes de Hidrogenação: temperatura 400°C; 60 min. tempo de reacção; pressão inicial 160 psi. Condições constantes de pirólise: temperatura 400°C; 30 min. tempo de reacção; pressão inicial 50 psi.	61
Figura 8.4 - Efeito da mistura de óleo de bagaço de azeitona bruto e óleo alimentar usado no rendimento dos produtos.	62
Figura 8.5 – Variação da massa volúmica dos produtos gasosos em cada ensaio realizado, consoante o processo realizado e a mistura de óleos vegetais.	64
Figura 8.6 – Consumo de hidrogénio em cada ensaio de hidrogenação do bio-óleo da pirólise	65
Figura 8.7 – Efeito das condições de conversão termoquímica na composição dos produtos gasosos. Condições de hidrogenação: temperatura 400°C; 60 min. tempo de reacção; pressão inicial 160 psi. Condições de pirólise: temperatura 400°C; 30 min. tempo de reacção; pressão inicial 50 psi.	66
Figura 8.8- Efeito da mistura de óleo de bagaço de azeitona bruto e óleo alimentar usado na composição dos produtos gasosos. Condições constantes de pirólise: temperatura 400°C; 30 min. tempo de reacção; pressão inicial 50 psi.	67
Figura 8.9- Efeito da mistura de óleo de bagaço de azeitona bruto e óleo alimentar usado na composição dos produtos gasosos. Condições constantes de hidrogenação: temperatura 400°C; 60 min. tempo de reacção; pressão inicial 160 psi.	68
Figura 8.10 – Óleo de bagaço de azeitona bruto e exemplos das fracções leve e pesada, após destilação fraccionada, respectivamente.	69
Figura 8.11– Efeito das condições de conversão termoquímica nos rendimentos de destilação. Condições de hidrogenação: temperatura 400°C; 60 min. tempo de reacção; pressão inicial 160 psi. Condições de pirólise: temperatura 400°C; 30 min. tempo de reacção; pressão inicial 50 psi.	70
Figura 8.12- Efeito da mistura de óleo de bagaço de azeitona bruto e óleo alimentar usado nos rendimentos de destilação. Condições constantes de pirólise: temperatura 400°C; 30 min. tempo de reacção; pressão inicial 50 psi.	71
Figura 8.13- Efeito da mistura de óleo de bagaço de azeitona bruto e óleo alimentar usado nos rendimentos de destilação. Condições constantes de hidrogenação: temperatura 400°C; 60 min. tempo de reacção; pressão inicial 160 psi.	72
Figura 8.14 - Efeito da mistura de óleo de bagaço de azeitona bruto e óleo alimentar usado nos rendimentos de destilação da fracção leve (F1), com pontos de ebulição entre os 25-150°C. Condições de hidrogenação: temperatura 400°C; 60 min. tempo de reacção; pressão inicial 160 psi. Condições de pirólise: temperatura 400°C; 30 min. tempo de reacção; pressão inicial 50 psi.	73
Figura 8.15- Efeito da mistura de óleo de bagaço de azeitona bruto e óleo alimentar usado nos rendimentos de destilação da fracção pesada (F2), com pontos de ebulição entre os 150-309°C.	

Condições de hidrogenação: temperatura 400°C; 60 min. tempo de reacção; pressão inicial 160 psi.	
Condições de pirólise: temperatura 400°C; 30 min. tempo de reacção; pressão inicial 50 psi.	74
Figura 8.16- Efeito da mistura de óleo de bagaço de azeitona bruto e óleo alimentar usado nos rendimentos de destilação, com pontos de ebulição entre os 150-309°C, relativamente à razão mássica entre as duas fracções (F1/F2). Condições de hidrogenação: temperatura 400°C; 60 min. tempo de reacção; pressão inicial 160 psi. Condições de pirólise: temperatura 400°C; 30 min. tempo de reacção; pressão inicial 50 psi.	75
Figura 8.17 – Cromatograma por GC-FID com a representação da gama de hidrocarbonetos (C6-C17) de uma fracção leve (F1) (25°C-150°C).	77
Figura 8.18 – Cromatograma por GC-FID com a representação da gama de hidrocarbonetos (C6-C17) de uma fracção pesada (F2) (150°C-309°C).	77
Figura 8.19 - Efeito da mistura de óleo de bagaço de azeitona bruto e óleo alimentar usado na concentração de hidrocarbonetos da amostra, na fracção leve (F1) de destilação. Condições constantes de pirólise: temperatura 400°C; 30 min. tempo de reacção; pressão inicial 50 psi.	78
Figura 8.20 - Efeito da mistura de óleo de bagaço de azeitona bruto e óleo alimentar usado na concentração de hidrocarbonetos da amostra, na fracção leve (F1) de destilação. Condições constantes de hidrogenação: temperatura 400°C; 60 min. tempo de reacção; pressão inicial 160 psi.	79
Figura 8.21- Efeito da etapa de pirólise da mistura de óleo de bagaço de azeitona bruto e óleo alimentar usado e da hidrogenação do bió-óleo da pirólise na concentração de hidrocarbonetos da amostra, na fracção leve (F1) de destilação. Condições de hidrogenação: temperatura 400°C; 60 min. tempo de reacção; pressão inicial 160 psi. Condições de pirólise: temperatura 400°C; 30 min. tempo de reacção; pressão inicial 50 psi.	80
Figura 8.22- Efeito da mistura de óleo de bagaço de azeitona bruto e óleo alimentar usado na concentração de hidrocarbonetos da amostra, na fracção pesada (F2) de destilação. Condições constantes de pirólise: temperatura 400°C; 30 min. tempo de reacção; pressão inicial 50 psi.	81
Figura 8.23- Efeito da mistura de óleo de bagaço de azeitona bruto e óleo alimentar usado na concentração de hidrocarbonetos da amostra, na fracção pesada (F2) de destilação. Condições constantes de hidrogenação: temperatura 400°C; 60 min. tempo de reacção; pressão inicial 160 psi.	82
Figura 8.24- Efeito da etapa de pirólise da mistura de óleo de bagaço de azeitona bruto e óleo alimentar usado e da etapa de hidrogenação do bió-óleo da pirólise na concentração de hidrocarbonetos da amostra, na fracção pesada (F2) de destilação. Condições de hidrogenação: temperatura 400°C; 60 min. tempo de reacção; pressão inicial 160 psi. Condições de pirólise: temperatura 400°C; 30 min. tempo de reacção; pressão inicial 50 psi.	83
Figura Al.1 – Perfil exemplificativo da variação típica da temperatura e pressão durante um ensaio de pirólise. (100% de óleo vegetal de bagaço de azeitona bruto)	96

Figura Al.2 – Perfil exemplificativo da variação típica da temperatura e pressão durante um ensaio de hidrogenação. (100% de óleo vegetal de bagaço de azeitona bruto).....	96
Figura Al.3– Perfil exemplificativo da variação típica da temperatura e pressão durante um ensaio de pirólise. (100% de óleo vegetal alimentar usado)	97
Figura Al.4– Perfil exemplificativo da variação típica da temperatura e pressão durante um ensaio de hidrogenação. (100% de óleo vegetal alimentar usado).....	97
Figura All.1- Cromatograma por GC-FID com a representação da gama de hidrocarbonetos (C6-C17) de uma fracção leve (F1) (25°C-150°C), do ensaio de pirólise com 100% de óleo de bagaço de azeitona bruto.	98
Figura All.2- Cromatograma por GC-FID com a representação da gama de hidrocarbonetos (C6-C17) de uma fracção leve (F1) (25°C-150°C), do ensaio de hidrogenação com 100% de óleo de bagaço de azeitona bruto.	98
Figura All.3- Cromatograma por GC-FID com a representação da gama de hidrocarbonetos (C6-C17) de uma fracção leve (F1) (25°C-150°C), do ensaio de pirólise com 50% de óleo de bagaço de azeitona bruto.	99
Figura –All.4 - Cromatograma por GC-FID com a representação da gama de hidrocarbonetos (C6-C17) de uma fracção leve (F1) (25°C-150°C), do ensaio de hidrogenação com 50% de óleo de bagaço de azeitona bruto.	99
Figura All.5 - Cromatograma por GC-FID com a representação da gama de hidrocarbonetos (C6-C17) de uma fracção leve (F1) (25°C-150°C), do ensaio de pirólise com 100% de óleo de vegetal alimentar usado.	100
Figura All.6- Cromatograma por GC-FID com a representação da gama de hidrocarbonetos (C6-C17) de uma fracção leve (F1) (25°C-150°C), do ensaio de hidrogenação com 100% de óleo vegetal alimentar usado.	100
Figura All.7 – Cromatograma por GC-FID com a representação da gama de hidrocarbonetos (C6-C17) de uma fracção pesada (F2) (150°C-309°C), do ensaio de pirólise com 100% de óleo de bagaço de azeitona bruto.	101
Figura –All.8 - Cromatograma por GC-FID com a representação da gama de hidrocarbonetos (C6-C17) de uma fracção pesada (F2) (150°C-309°C), do ensaio de hidrogenação com 100% de óleo de bagaço de azeitona bruto.	101
Figura All.9 – Cromatograma por GC-FID com a representação da gama de hidrocarbonetos (C6-C17) de uma fracção pesada (F2) (150°C-309°C), do ensaio de pirólise com 50% de óleo de bagaço de azeitona bruto.	102
Figura All.10 – Cromatograma por GC-FID com a representação da gama de hidrocarbonetos (C6-C17) de uma fracção pesada (F2) (150°C-309°C), do ensaio de hidrogenação com 50% de óleo de bagaço de azeitona bruto.	102

Figura All.11– Cromatograma por GC-FID com a representação da gama de hidrocarbonetos (C6-C17) de uma fracção pesada (F2) (150°C-309°C), do ensaio de pirólise com 100% de óleo vegetal alimentar usado. 103

Figura All.12– Cromatograma por GC-FID com a representação da gama de hidrocarbonetos (C6-C17) de uma fracção pesada (F2) (150°C-309°C), do ensaio de hidrogenação com 100% de óleo vegetal alimentar usado. 103

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 – Valores limite de humidade e gordura no bagaço de azeitona (Fernández <i>et al</i> , 1996) ..	14
Tabela 2.2 – Constituição em ácidos gordos de um óleo de bagaço de azeitona bruto (Che, et al. 2012).....	16
Tabela 2.3 – Composição em ácidos gordos do óleo de bagaço de azeitona, do óleo de soja e do óleo de girassol. (Adaptado: *A - Franklin Che, 2011; *B - Sanibal e Filho, 2004, *C - ANVISA, 2007)	18
Tabela 3.1 – Principais propriedades do gasóleo, green diesel (HVO) e biodiesel (FAME). Adaptado: (Rickard Arvidsson, 2011)	28
Tabela 3.2 - Estudos relevantes com recurso ao óleo de bagaço de azeitona como matéria prima e respectivas condições experimentais.....	35
Tabela 3.3– Estudos relevantes do processo HVO e respectivas condições experimentais	36
Tabela 7.1 - Proporções de óleos vegetais de fritura usado e de bagaço de azeitona bruto, estudados no presente trabalho.....	45
Tabela 7.2 – Composição em ácidos gordos do óleo vegetal alimentar usado (OAU) e do óleo vegetal de bagaço de azeitona bruto (OBA).....	51
Tabela 7.3 – Valores considerados na programação dos dois métodos, no aparelho de cromatografia gasosa	55
Tabela 8.1 – Condições experimentais seleccionadas para cada ensaio, a 400°C, no presente trabalho	57
Tabela 8.2 – Balanço mássico ao reactor para cada ensaio experimental realizado.....	58
Tabela 8.3 – Massas volúmicas dos produtos gasosos obtidas em todos os ensaios realizados	63
Tabela 8.4 – Hidrocarbonetos considerados na análise por GC-FID e respectivos pontos de ebulição e tempos de retenção para cada uma das fracções de destilação.....	76

LISTA DE ABREVIATURAS E SIMBOLOGIA

% (m/m) – Percentagem mássica

% (v/v) – Percentagem volumétrica

ACV – Análise de ciclo de vida

EIA – Administração de Informação de Energia

EBB – *European Biodiesel Board*

ENE – Estratégia Nacional para a Energia

EUA – Estados Unidos da América

FAME – Ésteres metílicos de ácidos gordos

FCC – Fluido de Craqueamento Catalítico

GC – Cromatografia Gasosa

GC-FID – Cromatografia Gasosa com detector de ionização de chama

GC-MS – Cromatografia Gasosa com espetrometria de massa

GEE – Gases de efeito de estufa

GT – Gigatoneladas

HDC – Hidrodescarboxilação

HDO – Hidrodesoxigenação

HVO – Hidrotratamento de óleos vegetais

IPCC – Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas

Mb/d – Milhões de barris por dia

NIST – Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia

OAU – Óleo alimentar usado

OBA – Óleo de bagaço de azeitona

OCDE – Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económico

PAC – Política Agrícola Comum

PCI – Poder Calorífico Inferior

PCS – Poder Calorífico Superior

PTV – Temperatura de Vaporização Programada

TAG – Triglicéridos

UE – União Europeia

1. INTRODUÇÃO

1.1. DEPENDÊNCIA DOS COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS NO SECTOR DOS TRANSPORTES

A produção e utilização de biocombustíveis derivados de fontes renováveis surgiram na década de 1970, na sequência dos dois primeiros choques petrolíferos e associadas à tomada de consciência da necessidade de diversificar as fontes energéticas e de diminuir a dependência relativamente ao petróleo (Fernanda Rosa, 2010).

Os combustíveis fósseis não são considerados sustentáveis e são também questionados do ponto de vista económico, ecológico e ambiental (Kamm *et al.*, 2006). De acordo com a Figura 1.1, o constante aumento dos preços do petróleo e a crescente consciencialização relacionada com o meio ambiente têm estimulado o recente interesse em fontes alternativas de energia (Meher *et al.*, 2006).

Este aumento dos preços do petróleo, com valores do barril até há pouco tempo inimagináveis são originados pela conjuntura internacional e pela instabilidade nas principais regiões produtoras e, essencialmente, pelo aumento exponencial da procura por países anteriormente pouco consumidores, como a China e a Índia.

Actualmente, 80% da energia consumida a nível Mundial provém de combustíveis fósseis, na forma de petróleo, carvão e gás natural, e prevê-se que a manter-se o actual padrão de consumo energético, este aumente cerca de 50% até 2030 (Suganthi, *et al.*, 2012).

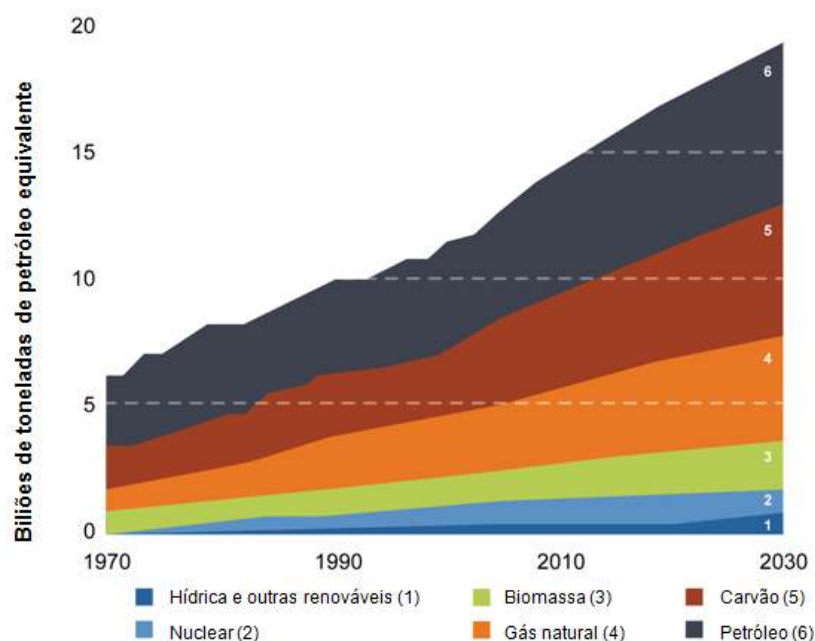


Figura 1.1 - Procura energética mundial por fonte. Adaptado: (Agência Internacional de Energia, *World Energy Outlook*, 2006)

A produção de electricidade absorve hoje 36% da energia primária consumida, valor que previsivelmente subirá para 40% em 2030. No balanço de energia final a quota da electricidade é de 18%, prevendo-se que se atinja em 2030, os 22% (AIE, 2012).

A Agência Internacional de Energia (AIE) reduziu as previsões de consumo de petróleo em meio milhão de barris por dia até 2017. Em dezembro de 2011 apontava para um crescimento de 8% e agora as previsões são de 7%. Os peritos desta agência consideram que a diminuição da procura prevista para 2013 se deverá também ao crescimento da capacidade nuclear do Japão e a uma consequente diminuição das necessidades de petróleo por parte do sector energético.

Ainda assim, a procura mundial de petróleo será em 2013 de 90,8 milhões de barris diários, aumentando em 240.000 barris relativamente aos cálculos anteriores, levando a crer que esta subida dos preços do petróleo pode colocar em risco o crescimento global da economia mundial (AIE, 2013).

O aumento do consumo de petróleo nas economias emergentes, em particular no sector dos transportes na China, na Índia e no Médio Oriente, ultrapassa de longe a menor procura na OCDE, provocando um aumento constante do recurso ao petróleo. A procura atinge 99,7mb/d em 2035, comparada com 87,4mb/d em 2011, e o preço médio de importação de petróleo bruto sobe para 125 dólares/barril (valor do dólar em 2011) em 2035. O sector dos transportes representa desde já mais de metade do consumo mundial de petróleo, uma proporção que aumenta à medida que o número de automóveis duplica, atingindo 1700 milhões, e que a procura do transporte rodoviário de mercadorias sobe. Esta é responsável por praticamente 40% do aumento da procura mundial de petróleo (*World Energy Outlook*, 2012).

Ao mesmo tempo, profundos efeitos sociais podem ser observados nos países produtores. A produção de combustíveis convencionais leva a emissões elevadas de efeito estufa (Figura 2), bem como a danos ambientais, sendo que ambos têm um profundo impacto sobre os ecossistemas (Björn Pieprzyk, *et al*, 2009).

A queima de combustíveis fósseis é um grande contribuinte para o aumento do nível de CO₂ na atmosfera e está directamente associado ao aquecimento global observado nas últimas décadas. Têm-se verificado continuamente efeitos adversos dos gases com efeito de estufa (GEE) no ambiente, juntamente com reservas de petróleo em declínio. Portanto, a procura de fontes sustentáveis e ambientalmente energéticas para a nossa economia mundial e para as nossas sociedades industriais de consumo, tem de ser urgente nos anos que se seguem (S.N Naik *at al*, 2009).

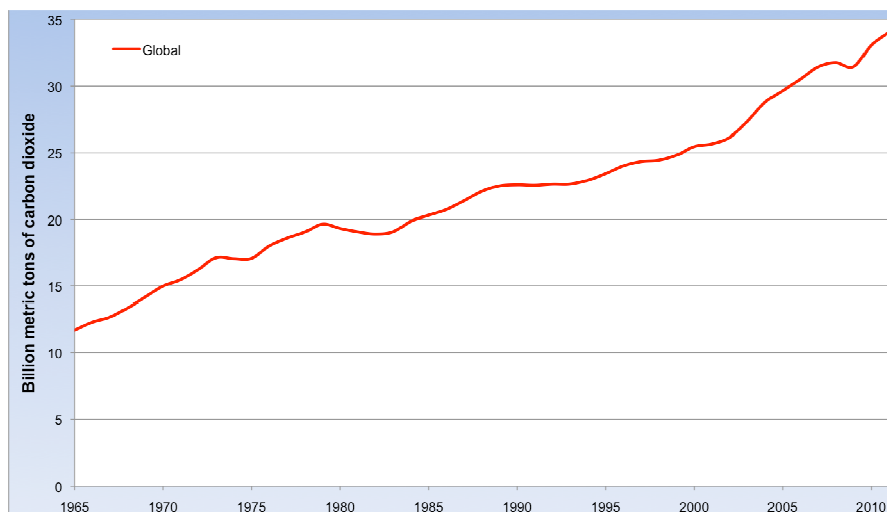


Figura 1.2 – Estimativa de emissões de CO₂, a nível mundial. (Revisão estatística da energia no mundo, BP, 2012)

A Agência Internacional de Energia (AIE), acredita que a quantidade máxima de emissões anuais do sector de energia para manter o aquecimento global em menos de 2°C, evitando assim as piores consequências das mudanças climáticas, é de 32,6 gigatoneladas (GT) até 2017.

De acordo com dados apresentados também por esta agência (AIE), as emissões da queima de combustíveis fósseis bateram o recorde histórico e chegaram a 31,6 GT em 2011. O crescimento de 3,2% em relação ao máximo anterior foi explicado pela AIE como resultado do aumento das emissões dos países emergentes, com a China a registar um valor máximo de 9,3% e a Índia de 8,7%

O futuro das emissões de gases provenientes de combustíveis fósseis convencionais é influenciado por diversos factores, incluindo os custos de extração, a profundidade dos depósitos, a percentagem do petróleo pesado, o teor de enxofre e a queima do gás de acompanhamento. Por esta razão, estes cenários representam uma observação teórica, a qual, no entanto, serve para ilustrar perfeitamente o grande aumento das emissões de CO₂, como problema associado ao sector dos transportes (Björn Pieprzyk, *et al*, 2009).

O Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas (IPCC) publicou o relatório *Climate Change 2007*, sobre a sua última avaliação sobre o estado do clima na Terra. Segundo este relatório, o aquecimento global é muito provável, com 90% a 99% de certeza, decorrente do aumento da concentração de gases com efeito de estufa (GEEs).

Reconhecendo que os países desenvolvidos são os principais responsáveis pelos altos níveis actuais de emissões de gases com efeito de estufa na atmosfera, como resultado de mais de 150 anos de actividade industrial, o protocolo de Quioto, acordo internacional ligado à Convenção Quadro das Nações Unidas sobre Mudanças Climáticas, coloca uma maior responsabilidade nestas nações desenvolvidas.

Também o objectivo climático de limitar a subida da temperatura a 2 °C está a tornar-se cada vez mais difícil à medida que os anos passam. De acordo com recentes estudos, que procuram as acções necessárias para atingir este objetivo, considera-se que praticamente 4/5 das emissões de CO₂ admissíveis em 2035 já estão irremediavelmente determinadas pelas emissões das centrais eléctricas, das fábricas, dos edifícios existentes, etc. Se não forem tomadas medidas para reduzir as emissões de CO₂ antes de 2017, todas as emissões de CO₂ admissíveis serão preenchidas antecipadamente pelas infraestruturas energéticas existentes nessa altura (*World Energy Outlook*, 2011).

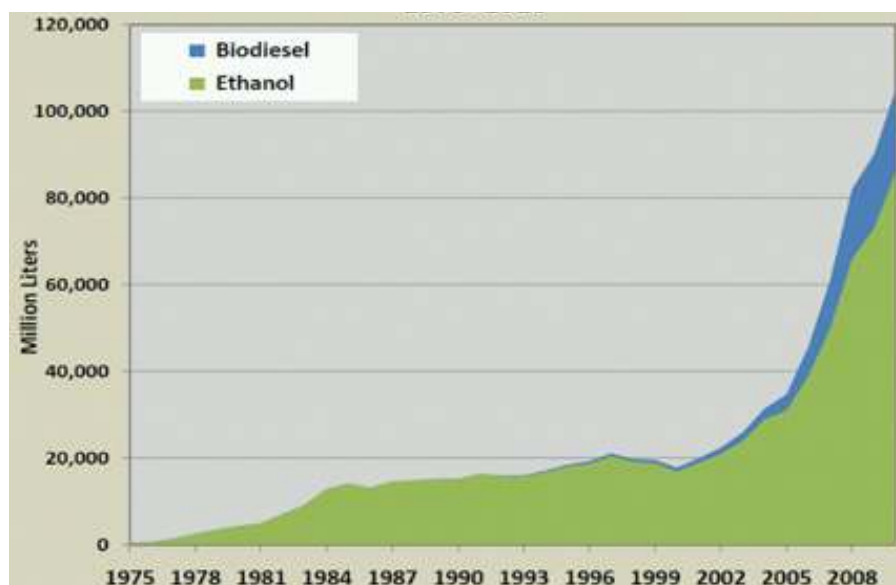


Figura 1.3 – Estimativa de emissões de CO₂, para o Etanol e Biodiesel (F.O.Licht, REN21, *Worldwatch Institute*)

De acordo com a previsão da Agência Internacional de Energia, até o ano de 2030, os biocombustíveis representarão cerca de 7% do combustível utilizado no transporte, sendo a União Europeia, os Estados Unidos e o Brasil os principais produtores e consumidores. O uso do etanol, biodiesel, carvão vegetal, biogás, a energia obtida a partir de resíduos das actividades agroindustriais, e a cogeração da energia elétrica e calor a partir das biomassas, despertam interesse crescente em muitos países, não restando dúvidas de que ocuparão posição de destaque na economia mundial num futuro próximo (Figura 1.3).

O consumo mundial de etanol e biodiesel vai mais que triplicar nas próximas três décadas. O aumento diário será o equivalente a 4,5 milhões de barris por dia em 2035. Entre as razões está o consumo nos Estados Unidos, que vai ser superior ao dobro, e também o aparecimento de novos clientes. Até lá, a China e a Índia devem, juntos, consumir o equivalente a 700 mil barris de etanol por dia (AIE, 2012).

Em 2010, a procura mundial de etanol, por exemplo, era equivalente a cerca de 1 milhão de barris por dia. Em 2035, o volume será de 3,4 milhões de barris. Mas esta procura é crescente em vários

países. Nos EUA, o volume aumentará de 600 mil barris para 1,4 milhões por dia. A Europa, que praticamente não consumia etanol em 2010, deve precisar de cerca de 200 mil barris por dia daqui a três décadas. Para o biodiesel, a tendência é a mesma e a procura mundial deve passar de 300 mil barris para 1,1 milhões de barris equivalentes em 2035. Nesse caso, o destaque é a Europa, cuja procura diária deve passar de 200 mil barris para 500 mil barris. No Brasil, o consumo deve chegar a 100 mil barris/dia no mesmo período. Com o aumento da importância do etanol e biodiesel na matriz energética, o Brasil deve chegar a 2035 com 35% da frota rodoviária a usar combustíveis renováveis. Actualmente, 22% usam etanol ou biodiesel (*World Energy Outlook*, 2011).

1.2. POLÍTICAS E ESTRATÉGIAS ADOPTADAS

1.2.1. A situação na União Europeia

Na Europa, a colocação em pousio obrigatório de vastas áreas de terra arável por imposição da Política Agrícola Comum (PAC), associada a motivações de ordem ambiental, conduziram à introdução de uma fileira de produção e utilização de biocombustíveis em diversos países da União Europeia, desde 1992 (Fernanda Rosa, 2010).

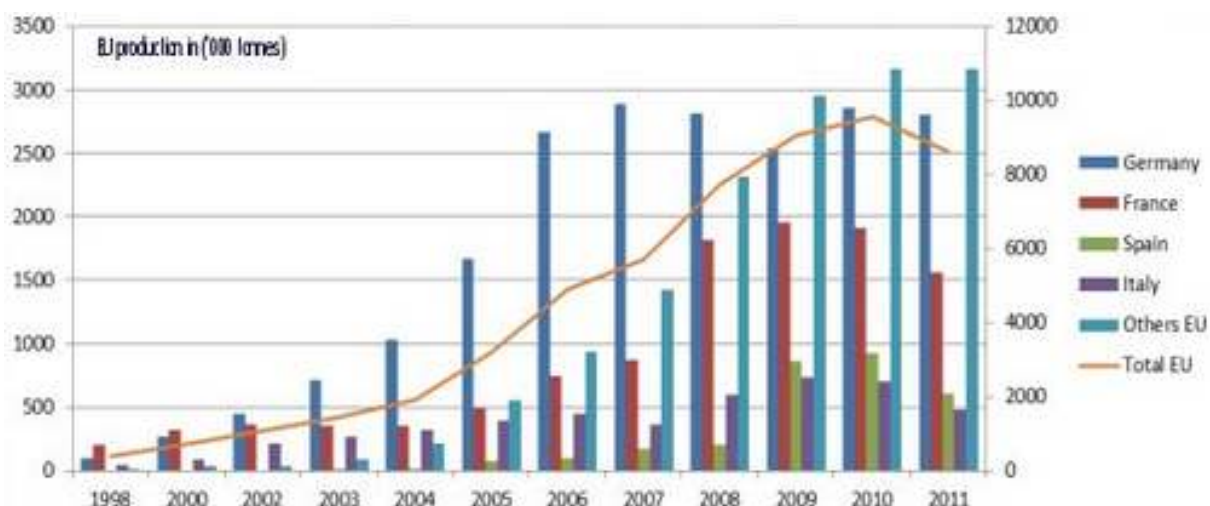


Figura 1.4 - Produção total de biodiesel da UE-27 (*European Biodiesel Board*, 2013)

Entre 1997 e 2007, a dependência energética na UE - 27 continuou a crescer, atingindo os 53,1% em 2007. No mesmo período, o consumo final de energia na UE-27 aumentou 5%, sendo, em 2007, o sector dos transportes responsável por aproximadamente 32% desse consumo. Os transportes rodoviários são responsáveis por mais de 80% da energia consumida neste sector (PER, 2012).

Na UE, o sector dos transportes é responsável por cerca de 19% das emissões totais de gases com efeito de estufa. As alterações climáticas, o aumento do preço do petróleo e a segurança do abastecimento energético conduziram ao crescente interesse sobre o potencial de utilização dos biocombustíveis, como substitutos dos carburantes derivados do petróleo (PER, 2013).

A produção total de biodiesel da UE-27 em 2010 foi de mais de 9,5 milhões de toneladas métricas, um aumento de 5,5% em relação aos números de 2009 (*European Biodiesel Board*, 2013).

Os biocombustíveis são apontados como uma solução para o curto prazo em termos de redução das emissões de GEE (Gases de Efeito Estufa) nos transportes. No entanto, tanto a sua produção, como a sua comercialização continuam em debate, pois a utilização de terras agrícolas para produções energéticas levanta inúmeras preocupações. Das preocupações levantadas destacam-se as de ordem humana, relativamente à falta de alimentos ou subida dos preços face ao crescente interesse pelos biocombustíveis e as de ordem ambiental, porque a utilização intensiva dos solos promove a libertação de gases com efeito de estufa em maior escala do que um terreno em pousio, pois supõem-se que ao usar intensivamente um solo, isto potencie um elevado uso de pesticidas e outros químicos para produção em maior escala de matérias-primas (Portal das Energias Renováveis, 2013).

Em termos de políticas para a promoção do uso de biocombustíveis, a União Europeia propõe duas: a isenção fiscal dos biocombustíveis (polémico porque os biocombustíveis de origem europeia não são competitivos com os importados, caso haja isenção total de impostos) e a obrigatoriedade das empresas de combustíveis convencionais terem de incorporar nos seus combustíveis um certo teor de biocombustíveis.

No quadro de uma nova estratégia europeia no domínio da energia e dando sequência ao Livro Verde, da Comissão para uma Estratégia Europeia de Segurança do Aproveitamento Energético, que tem em vista a redução das emissões dos gases de combustão dos combustíveis fósseis, a Comissão apresentou um pacote de medidas que dão corpo ao Plano de Acção para a Política Energética e Climática. Este Plano de Acção foi aprovado no Conselho Europeu em Março de 2007 e de entre as medidas propostas a nível da EU, como novas metas para as energias renováveis, destacam-se as propostas mais significativas agora apresentadas:

- *A redução da emissão de gases com efeito de estufa em 20% até 2020 em relação aos níveis de 1990, e até 30% no quadro de um acordo internacional em que os países desenvolvidos assumam compromissos comparáveis entre si, tendo como referência o ano de 1990, procurando limitar-se o aumento da temperatura da Terra a 2°C.*
- *Um roteiro para as energias renováveis que fixa o objectivo vinculativo de 20% do consumo de energia proveniente de fontes de energia renovável até 2020, sendo que naquela data 10% dos combustíveis utilizados na UE deverão provir de biocombustíveis.*

Em dezembro de 2006, as empresas membros do “*European Biodiesel Board*”, decidiram criar um Relatório de Qualidade Europeu de Biodiesel. Tal decisão foi tomada tendo em conta:

- A necessidade de garantir que um combustível biodiesel de alta qualidade é produzido e disponibilizado no mercado por empresas membros do EBB, especificamente na perspectiva de aumento de 5% para 10% do teor de FAME na EN590;

- A importância de monitorizar o nível de qualidade alcançado usando vários tipos de matérias-primas ou misturas de forma a assegurar que o padrão europeu de qualidade e exigências sejam cumpridos;
- A necessidade de reunir e publicar dados estatísticos e informações confiáveis de membros do EBB sobre a qualidade do biodiesel;
- A importância de avaliar os desempenhos globais europeus de biodiesel de qualidade da indústria com relação a requisitos de qualidade padronizados;
- A necessidade de estabelecer um sistema claro e eficaz que forneça informações fiáveis e garantias sobre a qualidade do biodiesel comercializado na Europa, servindo de referência para os outros “players” do mercado no sector dos combustíveis e para as autoridades públicas (*European Biodiesel Board, 2013*).

Assim, surge a Directiva n.º 2003/30/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 8 de Maio, relativa à promoção da utilização de biocombustíveis ou de outros combustíveis renováveis nos transportes, destina-se a dar cumprimento ao compromisso assumido pela União Europeia de, até 2020, proceder à substituição de 20% dos combustíveis convencionais, em particular dos derivados do petróleo, usados no sector dos transportes rodoviários, por combustíveis alternativos. O Decreto Lei n.º 62/2006 transpõe para a ordem jurídica nacional a Directiva 2003/30/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 8 de Maio, relativa à promoção da utilização de biocombustíveis ou de outros combustíveis renováveis nos transportes.

Posteriormente surge a Directiva 2009/28/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de Abril de 2009 sobre a promoção da utilização de energia proveniente de fontes renováveis, que altera e subsequentemente revoga as Directivas 2001/77/CE e 2003/30/CE.

O Decreto Lei n.º 66/2006 define algumas regras para promover o mercado dos biocombustíveis, nomeadamente a redução da carga fiscal incidente sobre os biocombustíveis e, em particular, no que se refere ao imposto sobre produtos petrolíferos e energéticos (ISP).

Recentemente está em vigor a Directiva 2009/30/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de abril de 2009 que altera a Directiva 98/70/CE relativa à qualidade dos combustíveis, no que se refere à especificação da gasolina, gasóleo e gás de petróleo, introduzindo um mecanismo para controlar e reduzir as emissões de gases de efeito estufa, que refere que os Estados-Membros podem autorizar a colocação no mercado de gasóleo rodoviário com um teor de ésteres metílicos de ácidos gordos (FAME), superior a 7%.

1.2.2.A situação em Portugal

Portugal é um país com escassos recursos energéticos endógenos, nomeadamente, aqueles que asseguram a generalidade das necessidades energéticas da maioria dos países desenvolvidos (como o petróleo, o carvão e o gás).

A escassez de recursos fósseis conduz a uma elevada dependência energética do exterior (76,7% em 2010), nomeadamente das importações de fontes primárias de origem fóssil. Assim, torna-se importante aumentar a contribuição das energias renováveis: hídrica, eólica, solar, geotérmica e biomassa (sólida, líquida e gasosa). A taxa de dependência energética tem vindo a decrescer desde 2005.

Em Portugal, a dependência energética do sector transportador relativamente ao petróleo é bastante acentuada, sendo responsável por 42% (IEA, 2005) do consumo da totalidade do petróleo importado (Monteiro, 2009).

Empenhado na redução da dependência energética externa, no aumento da eficiência energética e na redução das emissões de CO₂, o Governo definiu as grandes linhas estratégicas para o sector da energia. A Resolução do Conselho de Ministros 29/2010, de 15 de Abril, aprova a Estratégia Nacional para a Energia (ENE 2020) tendo em consideração os objectivos para a política energética, definidos no Programa do XVIII Governo e dando continuidade às políticas já desenvolvidas.

A ENE 2020 altera e actualiza a anterior estratégia, aprovada pela Resolução do Conselho de Ministros 169/2005, de 24 de Outubro, definindo uma agenda para a competitividade, o crescimento e uma diminuição de dependência energética do país, através da aposta nas energias renováveis e na promoção da eficiência energética, assegurando a segurança do abastecimento energético e a sustentabilidade económica e ambiental do modelo energético nacional, contribuindo para a redução de emissões de CO₂.

Portugal, como país membro da UE adoptou as Directivas Europeias para a sua lei e foi isso que fez com a publicação do Decreto - Lei n.º 49/2009, de 26 de Fevereiro, onde foi estabelecida a obrigatoriedade da incorporação de biodiesel no gasóleo rodoviário introduzido no consumo em Portugal, nas percentagens, em volume, de 6% em 2009 e de 10% em 2010. Portugal tem sido um dos poucos países a cumprir esta meta prevista pela União Europeia (PER, 2013).

Mais tarde, o Decreto – Lei n.º 117/2010 dos biocombustíveis vem estabelecer um novo mecanismo de apoio para o período 2011 – 2020, que assenta essencialmente sobre a obrigatoriedade de apresentação anual de títulos de biocombustíveis por parte dos incorporadores, isto é, estabelece o fim do sistema de quotas de reserva de emissão de títulos de biocombustíveis para produtores de biodiesel, a fixação de preço máximo de venda de biocombustíveis até ao final de 2014 e o fim das isenções de ISP para os biocombustíveis, excepto para os pequenos produtores dedicados (PER, 2013).

As medidas de isenção fiscal (ISP) visam fomentar a utilização dos biocombustíveis nos transportes para reduzir a dependência energética portuguesa e dar cumprimento à directiva comunitária que estabelece, até 2020, a substituição de 10% dos combustíveis convencionais usados nos transportes por combustíveis alternativos. Os pequenos produtores dedicados beneficiarão de isenção total de ISP até ao limite máximo global de 40 mil toneladas/ano (Ministério das Finanças e da Administração Pública, 2007).

O mercado português, à semelhança do Europeu, é caracterizado por um elevado número de veículos a gasóleo (29% do consumo é de gasolina e 62% de gasóleo), ficando assim limitado o uso de bioetanol e havendo uma procura muito maior de biodiesel (PER, 2013).

A substituição de mais de 300 milhões de litros de combustíveis até 2010 (DGEG, 2006) que corresponde a uma incorporação de 10% nos combustíveis rodoviários, antecipando em dez anos o objectivo da UE, potencia a criação de unidades industriais e o desenvolvimento da agricultura energética (Monteiro, 2009).

Actualmente as unidades fabris produtoras de biodiesel em Portugal são a Fábrica Torrejana de Biocombustíveis, SA; Iberol – Sociedade Ibérica de Biocombustíveis e Oleaginosas, SA; Prio Biocombustíveis, SA; Sovena Oilseeds Portugal, SA; Biovegetal – Combustíveis Biológicos e Vegetais, SA; Bioportdiesel, SA e Valourodiesel – Produção e Comercialização de Biocombustíveis SA.

Relativamente à produção de primeira geração de biocombustíveis, Portugal fixa-se na sua totalidade na produção comercial de biodiesel, tendo uma capacidade instalada de 600 milhões de litros/ano, mas produz apenas cerca de 400 milhões de litros/ano (Telles Varela, 2011).

No entanto, em termos de área agrícola necessária a GALP aponta para 7.00000 e 100.0000 ha, o que não existe em Portugal a não ser que terrenos destinados à produção alimentar mudem para produção energética. Atendendo aos 250.000 ha apontados pela Agência Europeia de Energia, a importação de biocombustíveis é inevitável (PER, 2013).

2. ÓLEOS PARA PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS

2.1. CULTURAS OLEAGINOSAS

Actualmente as pesquisas para a produção do biodiesel a partir das oleaginosas ocorrem em todo o mundo, sendo que, nos EUA a principal matéria-prima é o óleo de soja, na Europa é o óleo de colza e na maioria dos países tropicais é o óleo de palma, embora no Brasil a maior produção do biodiesel seja feita usando óleo de soja, mas há muitas outras oleaginosas que podem ser utilizadas (Fernando A. Santos, 2011).

Na produção do biodiesel pode ser utilizada uma grande variedade de matérias-primas, na sua maioria óleos vegetais, gorduras de origem animal e os óleos utilizados nas frituras. Para se escolher qual a melhor matéria-prima para esta produção consideram-se os factores geográficos como fundamentais.

Desta forma, a procura de biocombustíveis transformou as culturas alimentares tradicionais em culturas “bioenergéticas” fazendo com que os alimentos e a energia entrem em competição pela mesma matéria-prima, o que se traduz num aumento substancial dos preços dos alimentos, muito acima do preço do petróleo e do gás natural que normalmente entram na produção alimentar.

Comparativamente a outros países europeus, em Portugal os recursos para a produção das matérias-primas tradicionalmente utilizadas na produção de biodiesel (colza, girassol e soja) são escassos (Oliveira e Rosa, 2005). Não é assim de estranhar que a investigação se tenha direccionado na procura de novos materiais disponíveis adequados à transformação em biodiesel, como é o caso dos óleos usados de fritura e dos resíduos de origem animal (Oliveira *et al*, 2004; Oliveira *et al*, 2005).

2.2. O CONTRIBUTO DO SECTOR DO AZEITE

A partir de meados da década de noventa assiste-se a uma expansão mundial do sector do azeite, expressa num crescimento da produção a uma média de 4,6%/ano entre as campanhas de 1994/95 a 2004/05, acompanhada por acréscimos da procura internacional que, para o mesmo período, apresentou um ritmo de crescimento do consumo de 3,5% por ano (Ministério da agricultura, GPP).

A Bacia do Mediterrâneo foi, na campanha 2004/05, responsável por cerca de 96% da produção mundial, equivalente a 3013 mil toneladas. Os Estados membros da UE representaram 79% desse valor (2357 mil toneladas) e os países do Magreb (nomeadamente, Tunísia, Marrocos e Argélia), a Síria e a Turquia, os restantes 21%. Espanha produz um terço de toda a produção mundial e é o seu maior produtor (34%). Itália e Grécia posicionam-se, respectivamente, como 2º (29%) e 3º (14%) produtores mundiais. Portugal detém, actualmente, a 8ª posição no ranking da produção mundial, a par com a Argélia e a Jordânia. França, Chipre e Eslovénia são na União Europeia, também países produtores, mas com valores pouco significativos (Ministério da agricultura, GPP).

O sector de transformação na olivicultura caracteriza-se por unidades de extracção de azeite distribuídas por todo o país, vulgarmente designadas “lagares de azeite”, que funcionam na sua maioria em regime industrial (67%), cooperativo (26%), e particular (6%), extraindo respectivamente 61%, 35% e 3% do azeite produzido no país (Gabinete de Planeamento e Políticas, 2007).

Foi com base na procura de matérias-primas alternativas para a produção de biodiesel que se testou, neste trabalho, a utilização do óleo de bagaço de azeitona bruto. Embora este produto tenha actualmente cotações que não são favoráveis à produção de biodiesel, o crescente aumento do preço do petróleo que, de acordo com os observadores ligados ao sector, não apresenta tendência para inverter o ciclo, permite acreditar que futuramente a utilização desta matéria-prima poderá ter viabilidade económica.

2.2.1. Produtos e sub-produtos do sector do azeite

Actualmente, o sistema de extracção de azeite mais utilizado é o método de centrifugação que com o rápido desenvolvimento da ciência e tecnologia, cada vez mais substitui as técnicas antigas de extracção por pressão e mais raramente por percolação. Os sistemas de extracção de azeite contínuos por centrifugação constituem hoje um grupo de equipamentos de alta tecnologia que se adequam às várias escalas e exigências de produção, permitindo reduzir o tempo de extracção de azeite através de mão-de-obra altamente profissional e qualificada, com o mínimo de esforço. A moenda, termobatedura e centrifugação são as operações tecnológicas a que a azeitona é submetida para originar um produto final de alta qualidade e sub-produtos (Figura 2.1) cada vez mais valorizados no mercado global (Sebadelhe, 2008).

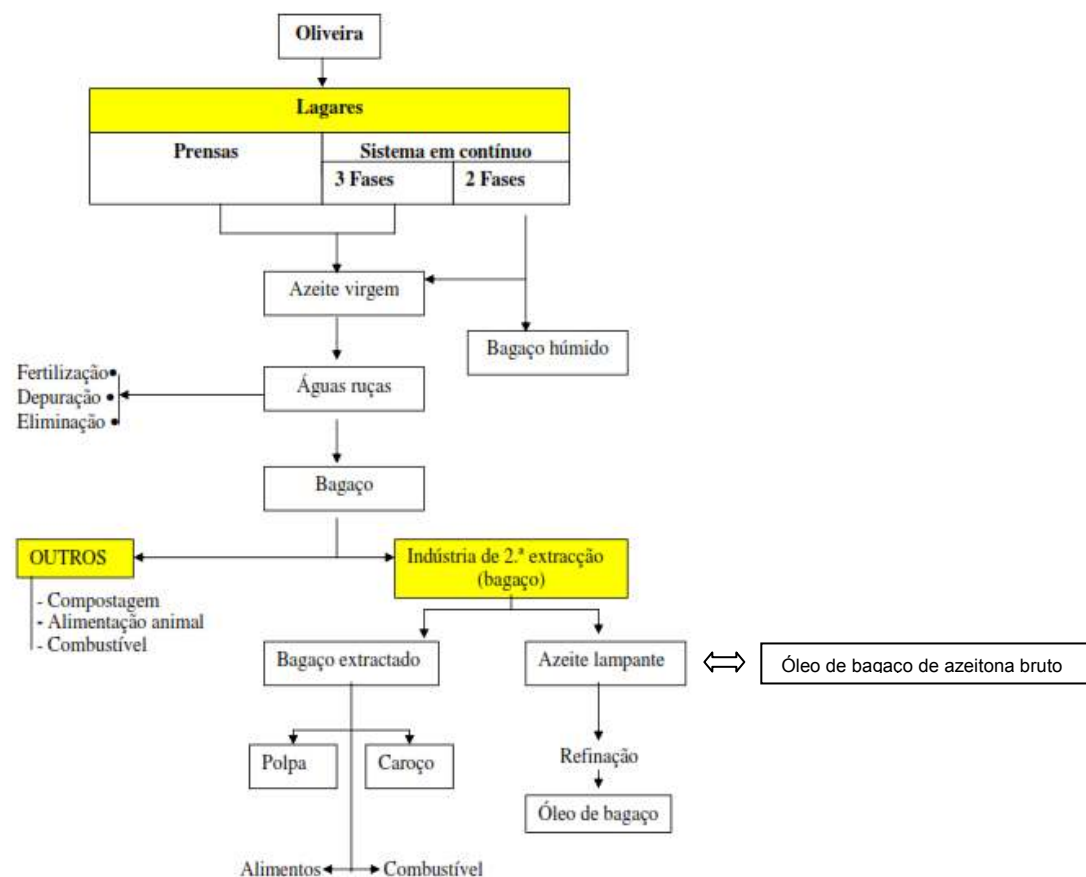


Figura 2.1 – Produtos, sub-produtos e resíduos na indústria do azeite (Freitas, 2007)

O bagaço de azeitona é constituído por polpa, caroço e tegumento da azeitona. Em média, 100 kg de azeitona produzem cerca de 20 kg de azeite (Freitas, 2007).

Este contém a maior parte da película e da polpa (30-35%) e pedaços de caroço (30-35%). O bagaço de azeitona poderá apresentar, em média, cerca de 8-10% de gordura, em relação à matéria seca, dependendo do sistema de extracção. Em média, 100 kg de azeitona dão cerca de 40 kg de bagaço e, em termos médios, um quilograma de bagaço extractado tem 400 gramas de polpa e 600 gramas de caroço (Freitas, 2007).

As quantidades de efluente e sub-produtos/resíduos, originados pela laboração dos lagares, dependem para cada campanha, da quantidade de azeitona laborada e da tipologia dos lagares existentes. A evolução registada no sector, nomeadamente a instalação de um maior número de decantadores de duas fases em substituição dos de três fases, tem vindo a determinar a diminuição das quantidades de água russa produzida, aumentando em contrapartida a quantidade de bagaços com teores de humidade bastante elevados, da ordem dos 60-70%. No que respeita à produção de água russa, 60% desta foi produzida em lagares de três fases. Relativamente ao bagaço, sub-produto da extracção de azeite, 55% é obtido em sistemas contínuos de duas fases (Ministério da agricultura, GPP).

A evolução tecnológica verificada nos últimos anos fez com que se viessem a produzir cada vez mais bagaços húmidos (obtidos nos sistemas contínuos de duas fases) evitando-se a produção de águas russas. Enquanto nos lagares de prensas e contínuos de três fases, o bagaço produzido ainda representa uma mais-valia em termos económicos, sendo adquirido pelas fábricas de extracção de óleo de bagaço, o bagaço húmido dos sistemas de duas fases, praticamente não tem valor comercial, dadas as suas características de humidade e viscosidade que tornam difícil o seu transporte, armazenagem e secagem. Tendo em vista a sua utilização como sub-produto torna-se necessário proceder a uma pré-secagem (Ministério da agricultura, GPP).

2.2.2. Óleo de bagaço de azeitona

Os bagaços de azeitona, sub-produtos da extracção do azeite, são constituídos por 5 a 8 % de azeite residual e 25 a 55 % de água, consoante o processo tecnológico de extracção utilizado (Conselho Oleícola Internacional, 1996). Este azeite residual pode ser recuperado, obtendo-se o óleo de bagaço de azeitona (Gutiérrez e Izquierdo, 1994).

As características principais que distinguem os bagaços produzidos pelos três sistemas de extracção de azeite estão mencionadas na Tabela 2.1:

Tabela 2.1 – Valores limite de humidade e gordura no bagaço de azeitona (Fernández *et al*, 1996)

	Valor sobre a amostra	Valor referente a matéria seca
	% de Humidade	% de Gordura
Sistema de Prensas	25-27	6-8
Sistema de 3 fases	48-52	3-6
Sistema de 2 fases	55-60	2,5-6

A valorização conseguida para estes bagaços não chega a compensar os custos adicionais com a secagem, pelo que se têm tentado encontrar alternativas para a sua eliminação (como alternativa possível para a utilização dos bagaços surge a compostagem e a utilização directa nos solos agrícolas, que está a ser estudada). Estes bagaços, depois de reduzida a sua humidade tal como os bagaços de prensas e dos sistemas de três fases, são canalizados para as fábricas de extracção de óleo de bagaço, de onde, para além do óleo de bagaço bruto se obtém o bagaço extractado. Este último é valorizado como fonte energética para queima em caldeiras. O óleo de bagaço bruto depois de refinado é comercializado como óleo alimentar de bagaço de azeitona (Ministério da agricultura, GPP).

A quantidade produzida de óleo de bagaço de azeitona encontra-se na Figura 2.2 e resulta da secagem do bagaço de azeitona seguida da extracção do óleo através de um solvente orgânico.

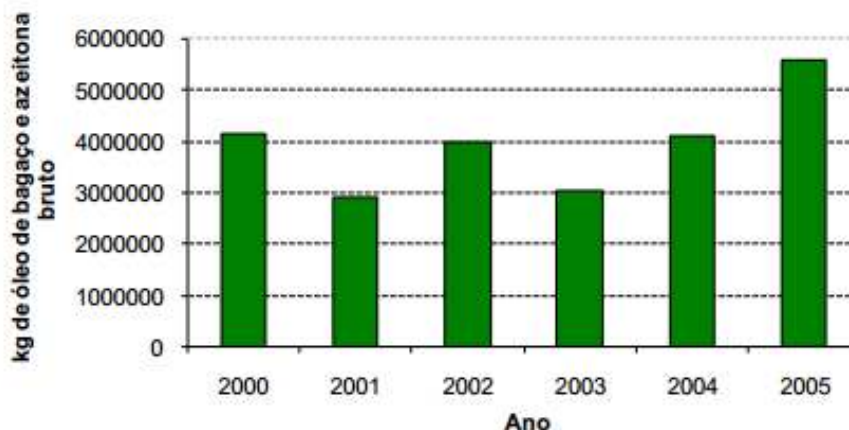


Figura 2.2 – Produção de óleo de bagaço de azeitona bruto em Portugal (INE, 2007)

De acordo com o Conselho Oleícola Internacional e o Regulamento (CE) nº 865/2004 do Conselho de 29 de Abril de 2004, as designações e definições para os óleos de bagaço de azeitona são as que se seguem (Casa do Azeite, 2013):

- **Óleo de bagaço de azeitona bruto** – Óleo obtido de bagaço de azeitona por tratamento com solventes ou por processos físicos, ou óleo correspondente, com excepção de certas características específicas, a um azeite lampante, com exclusão dos óleos obtidos por processos de re-esterificação e qualquer mistura com óleos de outra natureza, e com as outras características conformes com as previstas para esta categoria;
- **Óleo de bagaço de azeitona refinado** – Óleo obtido por refinação de óleo de bagaço de azeitona bruto, com uma acidez livre, expressa em ácido oleico, não superior a 0,3 g por 100 g e com as outras características conformes com as previstas para esta categoria;
- **Óleo de bagaço de azeitona** – Óleo obtido por loteamento de óleo de bagaço de azeitona refinado e de azeite virgem, com exclusão do azeite lampante, com uma acidez livre expressa em ácido oleico superior a 1,5 g por 100 g e com as outras características conformes com as previstas para esta categoria.

2.3. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS ÓLEOS

2.3.1. Triglicéridos

Os óleos vegetais são produtos naturais constituídos por uma mistura de ésteres derivados do glicerol (triglicéridos), cujos ácidos gordos contêm cadeias de 8 a 24 átomos de carbono com diferentes graus de insaturação. Os ácidos gordos mais comuns em óleos e gorduras vegetais apresentam cadeias de 16 e 18 átomos de carbono. Estas cadeias de carbono podem ser saturadas ou insaturadas. Os termos monoglicérido e diglicérido são usados quando só um ou dois dos grupos OH do glicerol estão esterificados com ácidos gordos.

Conforme a espécie de oleaginosas, variações na composição química do óleo vegetal são expressas por variações na relação molar entre os diferentes ácidos gordos presentes na estrutura (Pedro R., 1999).

Os ácidos gordos ocorrem na natureza como substâncias livres ou esterificadas e representam cerca de 95% do peso molecular dos triglicerídeos. As propriedades físicas, químicas e nutricionais de óleos e gorduras dependem, fundamentalmente, da natureza, do número de átomos de carbono e posição dos grupos presentes nas moléculas de triglicerídeos (Monteiro, 2009).

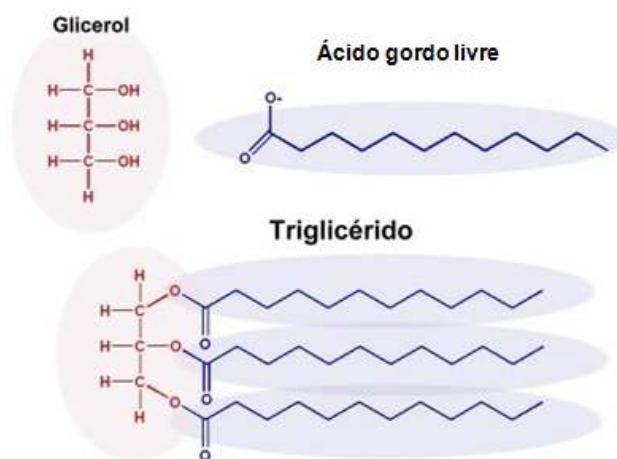


Figura 2.3 – Constituição de um Triglicérido

Os triglicerídeos constituem a maior parte da fracção saponificável, sendo que 98 a 99% do azeite é constituído por estes compostos. De acordo com a Tabela 2.2, no óleo de bagaço de azeitona, o triglicérido mais abundante é a tríleoína, um triglicérido constituído por três ácidos oleicos (C18:1) e que representa cerca de 60% deste óleo (Telles Varela, 2011).

Tabela 2.2 – Constituição em ácidos gordos de um óleo de bagaço de azeitona bruto (Che, *et al.* 2012)

Fatty acid group	Concentration (wt%)
C14:0	0.04
C16:0	9.37
C16:1	0.68
C17:1	0.18
C17:0	0.11
C18:0	2.68
C18:1	75.21
C18:2	7.84
C18:3	0.87
C20:0	0.58
C20:1	0.40
C22:0	0.22
C22:1	0.00
C24:0	0.00
Acidity & acid number	
Acid number (mg KOH/g oil)	44.01
Acidity (%)	22.11

2.4. PROPRIEDADES DOS ÓLEOS

2.4.1. Índice de acidez, índice de iodo e teor em água

Existem parâmetros que devem ser controlados nos óleos, porque podem influenciar o desempenho do biocombustível nos motores. De alguns parâmetros a controlar destacam-se o Índice de acidez, o índice de iodo e o teor em água.

Os ácidos gordos no azeite também podem estar presentes na forma livre e a sua proporção é variável dependendo da extensão da hidrólise dos triglicéridos. Estes são responsáveis pelo grau de acidez do azeite (Harwood e Aparicio, 2000).

O índice de acidez apresenta a quantidade de hidróxido de sódio ou potássio, em miligramas, necessários para neutralizar os ácidos gordos livres do material. (Silva, 2008). A acidez de um óleo não pode ser entendida como uma constante, pois surge da hidrólise parcial dos triglicéridos e, assim, está associada ao grau de degradação da matéria-prima (Moretto *et al.*, 1998).

A humidade presente na matéria-prima promove a desativação do catalisador (quando este for básico) e, posteriormente, forma ácidos gordos livres (Candeia, 2008). Para que isso não ocorra, é aconselhável que o índice de humidade do material não ultrapasse os 0,10% (Almeida Neto *et al.*, 2002).

As matérias-primas usadas como base para o processo de álcoolise devem cumprir certas especificações. Os triglicéridos devem ter um valor ácido baixo e os materiais devem ter conteúdos baixos de humidade. A adição de catalisadores de hidróxido de sódio compensa a elevada acidez, embora o sabão resultante provoque um aumento da viscosidade e da formação de gel que interfere na reacção e na separação do glicerol. Quando não se verificam estas condições, os rendimentos da reacção reduzem-se substancialmente (Monteiro, 2009).

O índice de iodo permite determinar a insaturação do biodiesel, ou seja é uma propriedade que permite estudar a tendência para a oxidação do combustível. Quanto maior for a insaturação de um ácido gordo, maior será o índice de iodo. A norma em vigor para a qualidade do biodiesel, estabelece um valor máximo de 120 relativamente ao índice de iodo, para a utilização do biodiesel como combustível (Graça, 2010).

2.5. COMPARAÇÃO COM OUTROS ÓLEOS VEGETAIS

Actualmente, o biodiesel tem sido obtido principalmente a partir de óleos vegetais refinados de alta qualidade, tais como os óleos de colza, girassol, soja e palma. No entanto, o potencial destas matérias-primas é limitado devido à sua competência para usos alimentares, as terras de cultivo são restritas e o rendimento e o preço de mercado são relativamente altos, o que reduz a margem de lucro do biodiesel (Che, *et al.*, 2011).

Tabela 2.3 – Composição em ácidos gordos do óleo de bagaço de azeitona, do óleo de soja e do óleo de girassol. (Adaptado: *A - Franklin Che, 2011; *B - Sanibal e Filho, 2004, *C - ANVISA, 2007)

Teor de ácidos gordos (%)	Óleo de bagaço de azeitona bruto *A	Óleo de soja *B	Óleo de girassol *C
C16:0 Ácido Palmítico	9,37	10,84	3,0 - 10,0
C18:0 Ácido Esteárico	2,68	3,32	1,0 - 10,0
C18:1 Ácido Oleico	75,21	22,6	14,0 - 35,0
C18:2 Ácido Linoleico	7,84	55,87	55,0 - 75,0
C18:3 Ácido Linolénico	0,87	6,1	<0,3
C20:0 Ácido Beénico	0,22	0	<0,5

Como se pode verificar na Tabela 2.3, nos óleos vegetais, os ácidos gordos mais comuns são o palmítico (C16:0) e o esteárico (C18:0), entre os saturados, e oléico (C18:1), linoléico (C18:2) e linolénico (C18:3), entre os insaturados (João Pessoa, 2008).

Existem ainda em concentrações variáveis outros componentes, ácidos gordos livres, fosfoglicéridos, sacaroglicéridos, esfingolípidos, álcoois superiores, esteróis, hidrocarbonetos, pigmentos, lipovitaminas, antioxidantes e compostos aromáticos (Heimann, 1982).

Estes compostos são minoritários, e correspondem a uma fracção insaponificável, isto é, compostos não passíveis de ser transformados em sabões, reacções que se verificam com os compostos falados anteriormente.

2.6. ALTERNATIVA AO USO DO ÓLEO DE BAGAÇO DE AZEITONA PARA FINS ALIMENTARES

Como sub-produto de uma operação que tem como principal interesse a extracção do azeite, o bagaço de azeitona apresenta na sua constituição componentes que permitem valorizá-lo. Para tal é feita a extracção, com a ajuda de um agente químico, do óleo presente na massa do bagaço, através da utilização de solventes orgânicos, resultando como produto principal, o óleo de bagaço de azeitona bruto (Freitas, 2007).

O bagaço extractado pode ter várias utilizações:

- Na alimentação animal;
- Como fertilizante, podendo ser uma boa fonte de N, P e K;
- Na produção de carvão activado;
- Na produção de furfural;
- Como combustível podendo atingir 3 200 a 3 800 Kcal/Kg;
- O caroço tem, ainda, a possibilidade de ser utilizado para polir determinadas superfícies metálicas (Freitas, 2007).

Esta energia calorífica poderá ser aproveitada para a produção de energia térmica e de energia eléctrica (Bravo, 1990).

A vantagem, para produtores de energia da biomassa, é a possibilidade de usar bagaço extractado como combustível em pequenas unidades de geração de electricidade. Outra nova aplicação, a produção de carvão activado está também a emergir (Freitas, 2007).

O óleo de bagaço de azeitona bruto é um óleo não apto para o consumo humano, pelo que o seu aproveitamento alimentar só será possível depois de se submeterem a operações físico-químicas. Assim, este óleo terá de ser refinado para se eliminarem os maus odores e também para baixar a percentagem de ácidos gordos livres (Vicente *et al.*, 1997). Os azeites resultantes de um processo de refinação apresentam uma cor pálida, são poucos viscosos, com pouco ou nenhum sabor e de muito baixa acidez. São utilizados em proporções adequadas e loteados com azeite virgem, para formarem os lotes de “azeite” que contam com uma quota importante de consumo em todo o mundo (Sebadelhe, 2008).

O aproveitamento de produtos gerados na fileira do sector do azeite que não apresentem parâmetros de qualidade para consumo alimentar, poderão também ser utilizados para fins não alimentares, criando-se assim mais uma alternativa de valorização e escoamento para o sector.

A produção de biodiesel a partir de produtos, sub-produtos e resíduos gerados no sector do azeite torna-se assim possível e economicamente viável, tendo o óleo de bagaço de azeitona propriedades semelhantes a outros óleos vegetais como o de soja, girassol ou colza, que têm sido tradicionalmente utilizados para a produção deste biocombustível (Sebadelhe, 2008).

Assim, a compra de bagaço de azeitona com vista à extracção de óleo de bagaço de azeitona bruto como matéria-prima para a produção de biodiesel, surge como uma opção bastante mais competitiva, pelo facto do preço do bagaço ser baixo.

2.7. ÓLEOS VEGETAIS ALIMENTARES USADOS

Aos óleos e gorduras utilizados na alimentação são adicionadas, frequentemente, substâncias que visam melhorar o seu aroma, paladar, durabilidade e acidez ou alcalinidade. Após a utilização destes óleos na confecção de alimentos por fritura, surgem, não intencionalmente, uma série de compostos que podem alterar as suas características. Para além da contaminação com restos de partículas dos alimentos, a própria composição química do óleo pode ser alterada, por efeito térmico, dependendo essa alteração da temperatura atingida, do tempo de fritura e das características do próprio óleo. (Carrapato, 2010).

A utilização para confecção de alimentos por fritura de óleos vegetais leva à adição de partículas em suspensão libertadas pelos alimentos cozinhados. A fritura, por aquecimento acima de 180°C, leva a uma alteração da composição química, ficando o óleo polinsaturado, podendo a concentração de

polinsaturados nos alimentos fritos ser prejudicial à saúde. Se o aquecimento atingir os 250°C, o óleo começa a queimar, apresentando fuligens e cinzas em suspensão, também prejudiciais à saúde humana (Felizardo, 2003).

O tipo de óleo e a forma como o mesmo é utilizado influenciam o tipo de valorização possível e o grau de pré-tratamento necessário antes de se iniciar o processo de valorização deste resíduo. O teor em água no óleo alimentar usado também é um factor determinante, pelo que as condições de recolha e armazenamento são muito importantes.

O aproveitamento deste resíduo permite gerir melhor e minimizar três importantes problemas: o problema da gestão de resíduos associados aos OAU, o problema energético e outro referente às emissões poluentes, que contribuem, nomeadamente, para as alterações climáticas (Simas, 2008).

A utilização deste tipo de matéria-prima para a produção de ésteres metílicos requer a análise prévia da qualidade do óleo para se avaliar o estado de degradação do mesmo e definir as melhores condições a usar no processo de produção do biodiesel (Carrapato, 2010).

3. TIPOS DE BIOCOMBUSTÍVEIS

3.1. O PRESENTE E O FUTURO

Os biocombustíveis podem ser classificados de acordo com a tecnologia e as matérias-primas que lhe deram origem.

A primeira geração de biocombustíveis (biodiesel, bio-etanol e biogás) é caracterizada pela sua capacidade de ser misturado com combustíveis derivados do petróleo, queimados na combustão interna existente em motores já existentes ou em veículos a gás natural. São produzidos a partir de açúcares, amido e óleos vegetais.

A produção da primeira geração de biocombustíveis é hoje em dia comercial, com quase 50 mil milhões de litros produzidos anualmente. Existem também outros nichos de biocombustíveis, tais como o biogás que surgem do tratamento anaeróbico de resíduos e outros materiais considerados biomassa. No entanto, os volumes de biogás utilizado para transporte são relativamente pequenos. Estes podem oferecer alguns benefícios em termos de emissões de CO₂ e podem ajudar a melhorar a segurança energética nacional. Mas existem preocupações sobre o fornecimento de matérias-primas, incluindo o impacto que podem ter sobre a biodiversidade, o uso da terra e a concorrência com as culturas alimentares. Assim, a principal desvantagem dos biocombustíveis de primeira geração é a controvérsia em redor do alimento versus combustível (Naik, *et al.*, 2010).

Posteriormente surgiram biocombustíveis pertencentes a uma geração superior, produzidos a partir de biomassa, mais especificamente a partir de materiais lenho-celulósicos, sendo estes os materiais mais baratos e abundantes, não alimentares disponíveis a partir de plantas. Portanto, matéria-prima celulósica não alimentar pode oferecer o potencial de fornecer biocombustíveis novos.

Os exemplos destes biocombustíveis são o etanol celulósico, bioálcoois, *green diesel*, biogasolina e combustíveis *Fischer-Tropsch*. A produção desta geração de biocombustíveis não é comercial embora instalações piloto estejam a ser desenvolvidas. Prevê-se que, estes biocombustíveis possam significativamente reduzir a produção de CO₂, não competindo com as culturas alimentares e alguns podem até oferecer melhor desempenho do motor. A sua composição tem o potencial de ser mais comparável com a gasolina padrão e o gasóleo (Naik, *et al.*, 2010).

Por fim, é de realçar que já existem biocombustíveis produzidos a partir de algas, destacando-se as microalgas por apresentarem produtividades de óleo muito superiores às outras culturas agrícolas, ao mesmo tempo que não competem com terra arável.

De seguida apresenta-se um esquema (Figura 3.1) com as tecnologias eficazes e os processos de conversão de biomassa em biocombustíveis líquidos e bio-produtos úteis, com base em diferentes matérias-primas com o objetivo integral de utilização destas para a produção de produtos químicos de valor acrescentado.

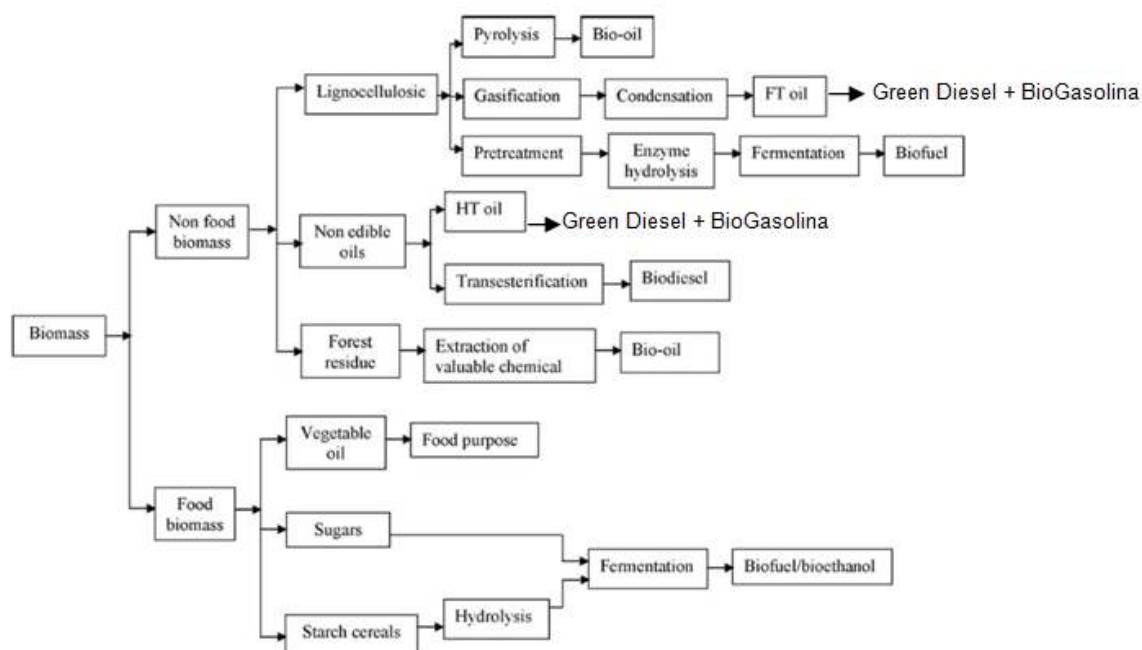


Figura 3.1 – Processos e tecnologias de produção de biocombustíveis a partir de vários tipos de matérias-primas. Adaptado: (Naik, *et al.* 2010)

De forma a facilitar todo o seguimento deste estudo, é importante referir que em toda a bibliografia usada surgiram frequentemente termos diferentes para designar o mesmo combustível e o processo pelo qual é transformado. Assim sendo, é feita de seguida uma síntese dos combustíveis que serão abordados e/ou estudados na presente dissertação.

Biodiesel: Associa-se em regra, a uma mistura de ésteres metílicos produzidos a partir de óleos vegetais ou animais com qualidade de combustível para utilização em motores *diesel* e designados muitas vezes por FAME, abreviatura corrente de “*fatty acid methyl esters*”. “Bio” deriva da sua fonte biológica e renovável, em contraste com o tradicional combustível fóssil que se utiliza em motores *diesel* (Zhang *et al.*, 2003).

Bioetanol: É o etanol produzido a partir de biomassa e/ou da fracção biodegradável de resíduos, para utilização como biocombustível. O etanol é um álcool incolor, volátil, inflamável e totalmente solúvel em água, produzido através da fermentação da sacarose.

HVO: Referente ao nome do processo de hidrotratamento de óleos vegetais ou gorduras animais (do inglês: “*hydrotreated vegetable oils*”), tanto como a designação que é dada ao produto líquido bruto resultante deste processo.

Biogasolina: Referente à primeira fracção de destilação do produto líquido bruto do processo HVO, referido anteriormente, com pontos de ebulição inferiores a 200°C e apresenta cadeias de hidrocarbonetos com 4 a 12 átomos de carbonos. A sua composição química, bem como os pontos de ebulição são semelhantes aos da gasolina de origem fóssil.

Green Diesel - Referente à segunda fracção de destilação do produto líquido bruto do processo HVO, com pontos de ebulição entre os 250-400°C e apresenta cadeias de hidrocarbonetos com 10 a 19 átomos de carbonos. A sua composição química, bem como os pontos de ebulição são semelhantes aos do gasóleo de origem fóssil.

3.2. PROPRIEDADES IMPORTANTES DOS COMBUSTÍVEIS PARA A UTILIZAÇÃO NO SECTOR DOS TRANSPORTES

Para que um combustível seja tecnicamente viável para motores *diesel*, são necessárias análises aos seguintes parâmetros:

Viscosidade e densidade – estas propriedades exercem grande influência na circulação e injeção do combustível. As propriedades fluido-dinâmicas do biodiesel, independentemente da sua origem, assemelham-se às do gasóleo.

Lubricidade – é uma medida do poder de lubrificação de uma substância, em função de várias propriedades físicas, destacando a viscosidade e a tensão superficial. Os motores *diesel* exigem que o combustível tenha propriedades de lubrificação, especialmente, em relação ao funcionamento da bomba, exigindo que o líquido escoe e lubrifique adequadamente as peças em movimento.

Ponto de inflamação – é a menor temperatura na qual o biodiesel, ao ser aquecido pela aplicação de uma chama sob condições controladas, gera uma quantidade de vapores que se inflamam. Tal parâmetro, relacionado com a inflamabilidade do produto, é um indicativo dos procedimentos de segurança a serem tomados durante o uso, transporte, armazenamento e manuseamento do biodiesel. O ponto de inflamação do biodiesel, quando completamente isento de metanol ou etanol, é superior à temperatura ambiente, significando que o combustível não é inflamável nas condições normais em que é transportado.

Ponto de turvação (*Cloud point*) e Ponto de escoamento (*Pour point*) – o ponto de turvação é uma medida da capacidade de operação de um combustível em climas onde a temperatura é muito baixa. Define-se como a temperatura a que é visível o início da formação de cristais de ceras (solidificação) quando o combustível é arrefecido, diminuindo a capacidade de fluidez do combustível e consequentemente, o rendimento do motor. O ponto de escoamento é a temperatura a partir da qual um combustível solidifica totalmente, deixando de fluir livremente (Telles Varela, 2012).

Água e sedimentos – visa controlar a presença de contaminantes sólidos e água. Os sólidos podem reduzir a vida útil dos filtros dos veículos e prejudicar o funcionamento adequado dos motores. A presença em excesso de água pode contribuir para a elevação de acidez do biodiesel, podendo torná-lo corrosivo.

Corrosão de cobre – trata-se de uma avaliação do carácter corrosivo do biodiesel, ou seja, indica o grau de corrosividade do produto em relação às peças metálicas em ligas de cobre que se encontram presentes nos sistemas de combustível dos veículos e equipamentos.

Cinzas sulfatadas – expressam os resíduos inorgânicos, não combustíveis, resultantes após a queima de uma amostra de biodiesel. As cinzas são basicamente constituídas por sais inorgânicos (óxidos metálicos de sódio ou potássio) que são formados após a combustão do produto e se apresentam como abrasivos. A presença de sódio e potássio no biodiesel indica resíduos do catalisador utilizado durante a reacção de transesterificação e que não foram removidos na totalidade no processo de purificação do biodiesel.

Número de cetano e de octano – Os números de cetano e octano são uma medida da qualidade da ignição do combustível. Quanto maior o número de cetano menor será o atraso da ignição do combustível por compressão e assim melhor será a combustão deste num motor. Este número está relacionado com a composição química do combustível.

Poder calorífico – o poder calorífico do biodiesel é muito próximo do poder calorífico do gasóleo. A diferença média em favor do gasóleo situa-se na ordem de 5 a 8% (Monteiro, 2009).

Massa Volúmica - A densidade é definida como sendo a massa por unidade de volume a determinada temperatura. Este parâmetro é muito importante porque, como a medição de volume é mais simples do que a medição de massa, a maioria dos sistemas utiliza o volume e não a massa. Estabelecem-se limites para a densidade máxima do combustível para evitar a formação de fumo na combustão e facilitar a separação do combustível da água.

3.3. BIOCOMBUSTÍVEIS PRODUZIDOS A PARTIR DE ÓLEOS VEGETAIS

3.3.1. Biodiesel (FAME)

Os óleos vegetais à base de ésteres metílicos de ácidos gordos (FAME) (do inglês: *fatty acid methyl esters*), popularmente conhecido como biodiesel, está a ganhar importância como um favorável substituto do gasóleo para o meio ambiente. O Biodiesel é um combustível alternativo, feito a partir de fontes biológicas renováveis tais como óleos vegetais e gorduras animais, por reacção química do óleo ou gordura com um álcool, na presença de um catalisador heterogéneo, reacção conhecida por transesterificação. O produto da reacção é uma mistura de ésteres metílicos, denominado biodiesel, e glicerol (Naik, *et al.*, 2010).

O processo de transesterificação (Figura 3.2) baseia-se numa sequência de três reacções reversíveis. Na primeira é formado um diglicérido, através de triglicéridos. Na segunda, a partir do diglicérido forma-se um monoglicérido e por fim na última reacção obtém-se o glicerol através do monoglicérido. A relação estequiométrica entre o álcool e o óleo é 3:1 (J.M. Marchetti, *et al.*).

O excesso de álcool é usualmente utilizado para que a reacção ocorra sempre no sentido da produção dos produtos (J.M. Marchetti, *et al.*).

O destino do glicerol que se obtém no fabrico do biodiesel é um dos maiores problemas na produção de biocombustíveis. Actualmente, o glicerol pode ser aproveitado no fabrico de cosméticos, produtos alimentares e farmacêuticos, mas não tem sido possível absorver todo o excedente existente.



Figura 3.2 – Processo de Transesterificação na produção de biodiesel (FAME) (Santos, 2007)

A futura utilização de biocombustíveis depende do desenvolvimento de novas tecnologias de processo para produzir combustíveis de transporte de alta qualidade a partir de matérias-primas biológicas. Estes novos biocombustíveis precisam de ser compatíveis com as infra-estruturas existentes de combustível e transporte, para serem economicamente viáveis.

3.3.2.Reagentes

Álcool

A reacção de transesterificação pode ocorrer na presença de vários tipos de álcool de cadeia curta como o metanol, etanol, propanol, butanol e o álcool amílico. O metanol é o álcool mais utilizado pelo seu baixo preço (Hanna *et al.*, 1999; Lotero *et al.*, 2005), contudo, o etanol produzido a partir de matérias-primas vegetais, exerce um efeito menos prejudicial sobre o ambiente, sendo um perfeito candidato para a produção de combustíveis provenientes apenas de materiais biológicos (Demirbas, 2003).

Catalisadores

Os catalisadores podem ser alcalinos, ácidos ou enzimáticos. Os alcalinos incluem o hidróxido de sódio, hidróxido de potássio e correspondentes alcóxidos de sódio e potássio. Os ácidos incluem o ácido sulfúrico, ácido sulfónico e ácido hidrolórico. No caso da reacção catalisada por enzimas, os biocatalisadores mais utilizados são as lipases (Ma e Hanna, 1999). Um factor a ter presente nestas reacções é a possível presença de fósforo nos óleos que pode conduzir à destruição dos catalisadores na reacção de transesterificação, reduzindo assim o rendimento em ésteres (Freedman *et al.*, 1984).

As propriedades do biodiesel são praticamente as mesmas que as do gasóleo utilizado no sector dos transportes em termos de densidade e número de cetano, apresentando contudo um ponto de inflamação mais elevado. Dadas as suas semelhanças, o biodiesel e o gasóleo podem ser misturados, embora com incorporações menores de biodiesel e posteriormente ser utilizados em motores de ignição por compressão sem haver necessidade de recurso a adaptações especiais dos mesmos (Monteiro, 2009).

3.4. HIDROTRATAMENTO DE ÓLEOS VEGETAIS (HVO)

Uma alternativa ao uso de óleos vegetais, como matéria-prima para produção de biocombustíveis é o hidrotratamento de óleos vegetais (HVO), uma opção que pretende utilizar algumas das infra-estruturas já existente de refinarias de petróleo, com o intuito de produzir gasolina e gasóleo de origem vegetal (Stella Bezergianni *et al.*, 2009). Este processo é reactivo e realiza-se a altas temperaturas e pressões, na presença ou não de um catalisador e com uma atmosfera reaccional de hidrogénio.

Este combustível com uma qualidade elevada, conhecido como “*green diesel*” é produzido a partir de matérias-primas renováveis. A hidrogenação total de triglicéridos produz ácidos gordos e triglicéridos como os principais produtos e propano, água, CO e CO₂ como sub-produtos. Os hidrocarbonetos são produzidos por duas vias de reacção: hidrodessoxigenação (HDO) e hidrodescarboxilação (HDC). Os alcanos provenientes de HDO têm o número de carbonos da cadeia de ácidos gordos original, isto é, o mesmo número de carbonos, normalmente 16 ou 18. Os principais produtos desta reacção são água e propano. Por outro lado, HDC produz hidrocarbonetos com um número ímpar de átomos de carbono, pois eles têm um átomo de carbono a menos na molécula do que a cadeia original de ácido gordo. Os sub-produtos dominantes são CO, CO₂ e propano (Quido Smejkal *et al.*, 2009).

Esta tecnologia pode ser amplamente utilizada para qualquer tipo de matéria-prima para produzir um substituto do combustível derivado do petróleo. Este produto, referido como *green diesel*, é um combustível livre de enxofre e aromáticos e tem um valor elevado de índice de cetano. Tem uma estabilidade de armazenamento excelente e é totalmente compatível com o combustível derivado de petróleo para motores *diesel* (Naik, et al). No entanto, sua densidade não cumpre a norma europeia EN 590 para combustíveis, mas até 30% pode ser misturado ao gasóleo conseguindo cumprir esta norma.

No processo de produção HVO, o hidrogénio é usado para remover o oxigénio do triglicérido (óleo vegetal) e não são necessários produtos químicos adicionais. O processo de produção HVO não produz qualquer glicerol como um produto secundário mas obtém-se uma fase gasosa como produto secundário, constituída por propano e algum butano, resultante da conversão da molécula de glicerol constituinte dos triglicéridos, que é utilizado no local para cumprir os requisitos de energia exigidos para o processo (Hannu Aatola *et al.*, 2008).

Do processo HVO resulta um produto líquido bruto, possível de ser destilado em diferentes fracções, consoante a gama de pontos de ebulição de compostos que se pretenda, tal como é realizado na indústria do petróleo. Um esquema resumido do processo pode ser observado na Figura 3.3:

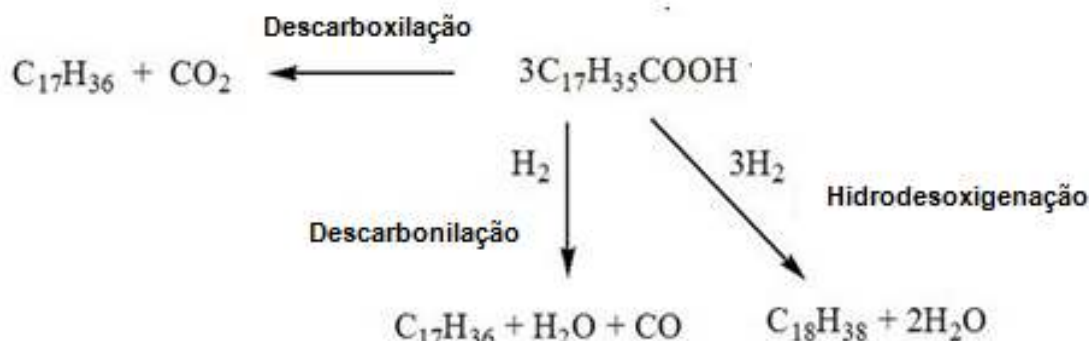


Figura 3.3 – Resumo do processo de hidrotratamento de óleos vegetais (HVO). Adaptado: (Rogelio Sotelo-Boyás, *et al*, 2010)

Assim, a primeira fracção obtida por destilação corresponde à gama de pontos de ebulição da gasolina mineral (40-200°C) e possui composição química e propriedades semelhantes a esta. Designa-se na literatura por “gasolina verde”, ou “Biogasolina” e é um combustível com elevado número de octano, constituído por uma mistura de hidrocarbonetos lineares, ramificados e aromáticos, com constituição típica entre C₄ e C₁₂. A segunda fracção obtida por destilação corresponde a uma fracção com compostos mais pesados, correspondente à gama de pontos de ebulição do gasóleo (180-360°C), neste caso com composição e propriedade semelhantes a este produto. Designa-se por “*green diesel*”, possui igualmente um elevado número de cetano e longas cadeias de hidrocarbonetos alifáticos (lineares e cíclicos) com constituição típica entre C₁₀ e C₁₉, podendo conter pequenas percentagens de compostos aromáticos (Telles Varela, 2012).

3.5. ANÁLISE COMPARATIVA: FAME E HVO

Na Tabela 3.1 pode ser observada uma comparação entre as propriedades mais relevantes dos dois produtos líquidos obtidos destes processos, bem como do gasóleo.

Tabela 3.1 – Principais propriedades do gasóleo, *green diesel* (HVO) e biodiesel (FAME). Adaptado: (Rickard Arvidsson, 2011)

Propriedades	Gasóleo (origem fóssil)	Biodiesel (FAME)	<i>Green Diesel</i> (HVO)
Índice de cetano	53	51	84-99
Oxigénio (%) (m/m)	0	11	0
PCI (MJ/kg)	43	38	44
Massa Volúmica a 15°C (kg/m³)	835	885	775-785
Ponto de turvação (°C)	-5	-5	Entre -5 e -25
Estabilidade oxidativa	Boa	Variável	Boa
Viscosidade a 40°C (mm²/s)	3,5	4,5	Entre 2,9 e 3,5
Teor de enxofre (mg/kg)	<10	<10	0
Poliaromáticos (%) (m/m)	4	0	0

A primeira análise que pode ser feita é que óleos vegetais tratados com hidrogénio (HVO) não têm as características prejudiciais do biodiesel (FAME), como o aumento de emissões poluentes, a formação de depósitos durante o armazenamento e problemas de envelhecimento (Hannu Aatola *et al.*, 2008).

As propriedades de fluxo frio do combustível podem ser ajustadas no processo para satisfazer especificações climáticas específicas quanto ao ponto nuvem, em qualquer um dos combustíveis, de forma a potenciarem um valor mais elevado de cetano e melhor viscosidade a frio.

Em comparação com o processo para a produção de ésteres metílicos de ácidos gordos (FAME ou biodiesel), o hidrotratamento de óleos vegetais para a produção de *green diesel* apresenta diversas vantagens (Rogelio Sotelo-Boyás, *et al*, 2010):

- O produto é compatível com os motores existentes;
- Flexibilidade com a matéria-prima, por exemplo, o teor de ácidos gordos livres no óleo vegetal não é importante;
- Maior número de cetano;
- Maior estabilidade de oxidação;
- Não aumenta as emissões de NOx;
- Não requer água;
- Não origina sub-produtos que requerem um tratamento adicional (por exemplo, glicerol);
- A distribuição do combustível renovável não causa poluição adicional, uma vez que pode ser transportado através das mesmas condutas que são actualmente utilizadas para a distribuição de combustíveis de origem fóssil;
- Melhor desempenho em climas frios.

3.6. PROCESSOS DE PRODUÇÃO

A produção de *green diesel* a partir do processo HVO apresenta algumas vantagens em relação à produção de biodiesel quando integrada numa refinaria convencional de petróleo, não necessitando esta de grandes modificações. O hidrogénio necessário para as reacções no processo HVO é um sub-produto obtido na refinaria do petróleo, estando desta forma disponível para utilização neste processo. Todos os produtos obtidos neste processo são compostos que normalmente se obtêm nas refinarias, pelo que não precisam de tratamento e processamento especiais, ao mesmo tempo que a maior parte da energia necessária provém da utilização dos sub-produtos produzidos (Telles Varela, 2012).

A produção de biodiesel pode apresentar alguma vantagem no rendimento do seu produto principal, quando comparado com o rendimento de *green diesel*, a partir da mesma quantidade de óleo vegetal, mas isto deve-se ao facto do biodiesel manter na sua constituição os átomos de oxigénio existentes no óleo vegetal, sendo que no *green diesel*, estes são rejeitados na forma de água e óxidos de carbono. A produção de *green diesel* utiliza catalisadores heterogéneos, ao contrário do biodiesel que requer catalisadores homogéneos, aumentando desta forma os custos de produção. No geral, é estimado que o custo de produção de biodiesel pode chegar ao dobro do custo de produção de *green diesel* (Telles Varela, 2012).

3.7. REACÇÕES QUÍMICAS DO PROCESSO HVO

Como tem vindo a ser dito até aqui, o processo HVO consiste na conversão das longas cadeias carbonadas com ligações duplas e oxigénio, em hidrocarbonetos. Este processo usa hidrogénio para a quebra das moléculas, para a hidrogenação das ligações duplas e para a desoxigenação, dependendo de parâmetros como a temperatura, pressão, atmosfera de reacção, tempo de reacção e presença ou não de catalisadores.

São várias as reacções que ocorrem neste processo: hidrogenação de compostos insaturados e formação de ácidos gordos, descarbonilação, descarboxilação e desoxigenação. Outras reacções químicas também ocorrem, como ciclização, formação de álcoois e formação de ésteres.

Na Figura 3.4 é apresentada toda a sequência das reacções existentes do processo HVO.

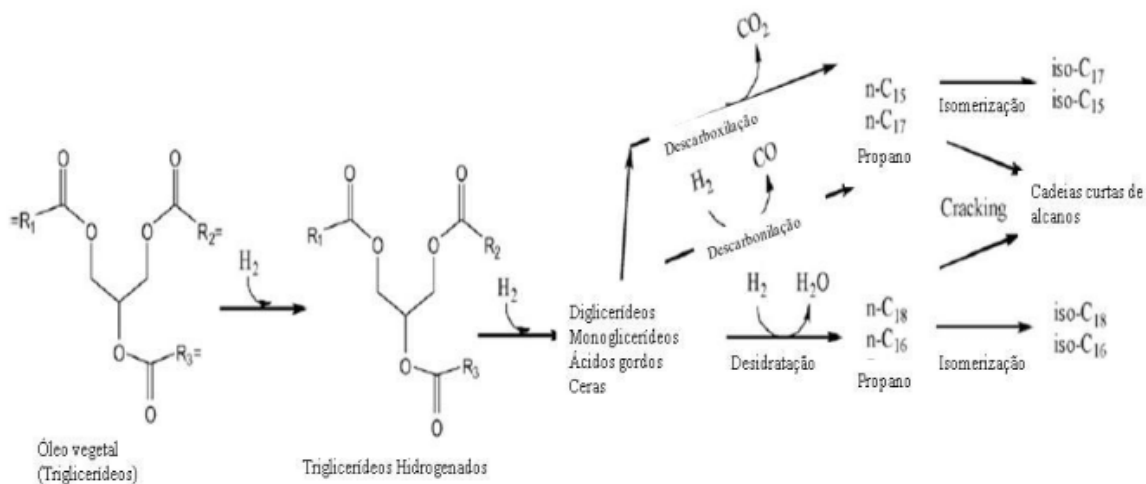


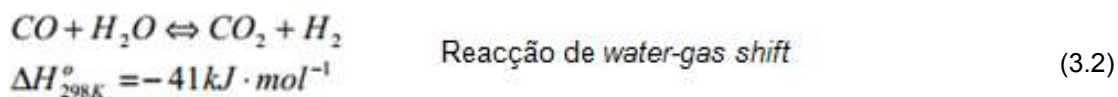
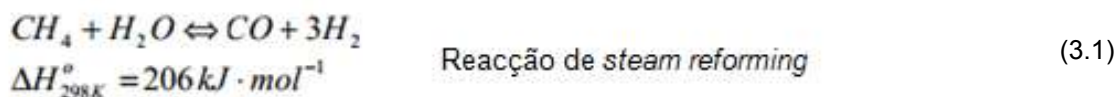
Figura 3.4 – Reacções características do processo HVO. (Martins, 2011)

Inicialmente dá-se a hidrogenação das ligações duplas das cadeias de triglicéridos, diglicéridos, monoglicéridos ou ácidos gordos livres. Após a saturação dos triglicéridos, há quebra das ligações ésteres dos triglicéridos, dando origem a cadeias mais curtas.

De seguida dão-se as reacções de desoxigenação, nas quais o oxigénio dissolvido ou presente em forma de compostos como fenóis ou peróxidos são eliminados sob forma de água, seja por hidrodesoxigenação, descarboxilação, cetonização ou por desoxigenação não selectiva, dando origem a hidrocarbonetos. Da descarboxilação resultam alcanos e dióxido de carbono (CO₂) e na descarbonilação são formados alcenos, água (H₂O) e monóxido de carbono (CO) (Jozef Mikulec, *et al.*, 2010).

3.7.1. Hidrogénio

O hidrogénio é um importante gás usado na indústria e a sua principal fonte de obtenção industrial é o “*reforming*” com vapor do metano, cujas principais reacções são, para além desta que origina monóxido de carbono e hidrogénio (Reacção 3.1); a reacção de “*water-gas shift*”: deslocamento gás-água (Reacção 3.2) e a reacção de metanação. As limitações do processo de “*reforming*” do metano devem-se ao facto das reacções envolvidas serem reversíveis e com mecanismo global endotérmico, o que requer controlo do equilíbrio químico e grande quantidade de energia para a obtenção do gás de síntese (CO e H₂).



A produção de hidrogénio através de “*reforming*” com vapor de hidrocarbonetos e álcoois pode favorecer o uso deste gás como uma alternativa aos actuais combustíveis de origem fóssil, além de remover a dificuldade de armazenamento e distribuição. A “*reforming*” com vapor do metanol tem sido amplamente estudada já há algum tempo e os estudos a respeito da reforma a vapor de etanol têm aumentado nos últimos anos.

A hidrogenação (Reacção 3.3) consiste no processo termoquímico de redução no qual o hidrogénio gasoso (H₂) é directamente adicionado a uma substância, geralmente hidrocarbonetos, alcenos (que apresentam uma dupla ligação entre os átomos de carbono) ou alcinos (que apresentam uma ligação tripla entre carbonos). Na maioria dos casos torna-se necessária a presença de um catalisador, processo então que passa a ser conhecido por hidrogenação catalítica. A quebra de ligações é promovida com a consequente formação de compostos com menor número de átomos de carbono.



3.7.2. Reacções de desoxigenação selectiva

Esta fase do processo de hidrotratamento consiste na remoção do oxigénio dos ácidos gordos dos triglicéridos e de outros ácidos gordos livres visando a produção de hidrocarbonetos, essencialmente alcanos (parafinas). Há várias reacções que promovem a remoção dos átomos de oxigénio, melhorando desta forma o combustível.

3.7.2.1. Hidrodesoxigenação

Esta reacção é também conhecida por desidratação, é a reacção onde o oxigénio molecular existente nos ácidos carboxílicos é removido através da formação de água. Nesta reacção, se o ácido carboxílico original for constituído por 18 átomos de carbono, por exemplo, irá formar-se um alcano com 18 átomos de carbono, formando-se também água (Marker, *et al*, 2005). Ainda nesta reacção, por cada átomo de oxigénio removido na forma de água é consumida uma molécula de hidrogénio.

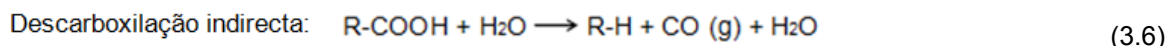
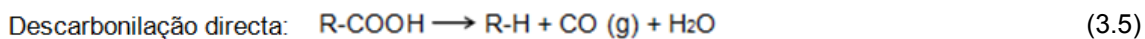
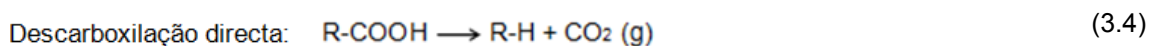
Esta via de remoção do oxigénio molecular produz um conjunto de compostos na gama do *green diesel* e ocorre a temperaturas entre 300-400°C, sendo uma reacção exotérmica (Telles Varela, 2012).

3.7.2.2. Descarboxilação e Descarbonilação

As reacções de descarboxilação e decarbonilação de alcanos e alcenos de cadeia longa libertam dióxido de carbono e monóxido de carbono, respectivamente. A libertação de monóxido de carbono é acompanhada pela rejeição simultânea de água. São reacções endotérmicas que produzem

hidrocarbonetos com menos um átomo de carbono que as cadeias dos ácidos carboxílicos que lhes dão origem.

Os ácidos carboxílicos podem ser directamente descarboxilados ou descarbonilados, sem a necessidade de utilização de hidrogénio. Na descarboxilação directa (Reacção 3.4), o grupo carboxilo (COOH) do ácido é removido formando-se um hidrocarboneto e dióxido de carbono; na descarbonilação directa (Reacção 3.5), o mesmo grupo é removido formando-se um hidrocarboneto insaturado, monóxido de carbono e água. Na descarboxilação indirecta (Reacção 3.6) é necessário o consumo de hidrogénio, produzindo-se um hidrocarboneto saturado, bem como, monóxido de carbono e água (Lestari, *et al*, 2009).



3.7.3.Reacções de desoxigenação não selectiva

O processo de *cracking* catalítico, também chamado FCC (do inglês: *fluid catalytic cracking*), é um dos processos de decomposição térmica e/ou catalítica de moléculas orgânicas, que visa a conversão de hidrocarbonetos de cadeia longa em produtos mais leves e, portanto, mais valorizáveis, na produção de combustíveis. Este processo é realizado a temperaturas relativamente elevadas (tipicamente entre 480-550°C) e a pressões próximas da atmosférica, na presença de um catalisador ácido (Ribeiro, *et al.*, 2008).

Neste caso podem obter-se compostos na gama dos existentes na “biogasolina”, isto é, compostos com pontos de ebulição entre 40-200°C, bem como outros compostos químicos de elevado valor comercial, como o etileno e o propileno. No “*cracking*” catalítico ou pirólise são utilizadas condições reaccionais semelhantes às do “*hydrocracking*”, com a excepção de não usar hidrogénio, mas sim uma atmosfera inerte (Telles Varela, 2012).

Os catalisadores de FCC desactivam rapidamente (numa escala de tempo da ordem dos segundos) devido à formação de coque, sendo por isso, necessária a sua regeneração. A regeneração faz-se por combustão do coque em ar a temperaturas elevadas (680-750°C), formando-se H₂O, CO, CO₂, SO_x e NO_x. No entanto, como este processo não é completo, existe sempre uma pequena percentagem de coque no catalisador regenerado, que faz com que a sua actividade seja ligeiramente inferior à do catalisador fresco. As condições severas de reacção e sobretudo de regeneração provocam um envelhecimento rápido dos catalisadores, pelo que é necessário introduzir regularmente catalisadores frescos no reactor. Assim, as reacções de “*cracking*” são catalisadas por

uma mistura de partículas de catalisador bastante “jovens” (com baixo teor de contaminantes e alta actividade) e partículas de catalisador mais “antigas” (com alto teor de contaminantes e baixa actividade) que provêm do regenerador (Ribeiro, *et al.*, 2008).

3.7.4. Processo de hidroisomerização

A hidroisomerização é uma reacção importante para obter essencialmente metil-parafinas ramificadas. Este objectivo é conseguido através de um catalisador selectivo, tais como os zeólitos ou outros suportes ácidos. As parafinas normais com ponto de ebulição na gama das existentes no gasóleo têm geralmente um número de cetano mais elevado do que o dos seus isómeros ramificados. Por outro lado, as iso-parafinas têm menores pontos de congelação do que as n-parafinas. Assim, este é um parâmetro importante na qualidade de um combustível, ou seja, promove boas propriedades de combustão e diminui os pontos de turvação (Choudhary, *et al*, 2011).

3.7.5. Características do processo HVO

3.7.5.1. Catalisadores e selectividade

A maioria das hidrogenações usam catalisadores e a sua função é capacitar o hidrogénio gasoso para que combine com a substância de modo a adicionar-se à sua estrutura molecular. Para isto, o objectivo principal do catalisador será conseguir que essa combinação se realize tão rapidamente quanto possível (Choudhary, *et al*, 2011).

Os catalisadores para hidrogenações são de dois tipos, heterogéneos ou homogéneos. Catalisadores convencionais de hidro-tratamento foram encontrados para ter um desempenho superior em HDO relativamente a outros catalisadores investigados, como cobre e níquel (Choudhary, *et al*, 2011).

Alguns estudos demonstram que, enquanto o catalisador de cobre sofre baixa actividade, o catalisador níquel produz produtos gasosos indesejáveis, consome muito mais hidrogénio e por vezes é menos estável. Um estudo envolvendo a selecção de diferentes catalisadores de hidrotratamento revelou que há grandes diferenças entre os desempenhos da mesma família de catalisadores (Choudhary, *et al*, 2011).

3.7.5.2. Temperatura e Pressão

Hidrogenações industriais requerem limitações na variação da temperatura. É necessário trabalhar a uma temperatura tal que permita a maior actividade possível do catalisador. A temperatura também afecta a posição de equilíbrio de tal forma que o rendimento poderá aumentar ou diminuir. A pressão, tal como a temperatura, pode influenciar a velocidade da reacção e a posição de equilíbrio do sistema. Geralmente, ao aumentar a pressão aumenta a velocidade de reacção. Em sistemas onde

ocorre diminuição de volume durante a reacção, o aumento da pressão melhora o rendimento da hidrogenação.

3.7.5.3. Tempo

O tempo necessário para uma reacção de hidrogenação pode variar de poucos segundos a várias horas, depende do composto a hidrogenar, do catalisador usado, e da temperatura e pressão aplicadas. Em geral, quanto mais reactivo o composto, mais rápida é a reacção.

Para uma visualização rápida e eficiente daquilo que tem sido feito no âmbito do processo de hidrotratamento de óleos de bagaço de azeitona bruto, de seguida são apresentadas duas tabelas com um resumo dos estudos mais relevantes neste âmbito. A Tabela 3.2 é relativa aos estudos com recurso ao óleo de bagaço de azeitona como matéria-prima e respectivas condições experimentais e na Tabela 3.3 apresentam-se os estudos do processo HVO e também as condições experimentais utilizadas.

Tabela 3.2 - Estudos relevantes com recurso ao óleo de bagaço de azeitona como matéria-prima e respectivas condições experimentais

Autores		Reacções principais	Tipo de reaktor	Catalisador	Pressão	Temperatura	Atmosfera	Tempo de reacção	Produto principal
(Telles Varela, 2012)	OBA bruto	Hidrotratamento	Descontínuo. Autoclave de 1L	CoMo/Al ₂ O ₃ comercial, NaphtaMax, (FCMax Olefins Additive (ZSM-5)	1,1 MPa	300-430°C	Azoto/Hidrogénio	30-120 minutos	Greendiesel Biogasolina
(Sebadelhe, 2008)		Transesterificação	Biolafitte Autoclave de 5L	H ₂ SO ₄ , NaOH		55-60°C	Azoto	240 minutos	Biodiesel
(Sevgi Sensoz, <i>et al.</i> , 2005)		Pirólise	Contínuo: Leito Fixo			350-550°	Azoto		Bio-óleo
(Ferreira Dias,)	OBA refinado	Transesterificação	Descontínuo	Metóxido de sódio		55°C	Azoto	30 minutos	Biodiesel

Tabela 3.3 – Estudos relevantes do processo HVO e respectivas condições experimentais

Autores	Reacções principais	Tipo de reator	Catalisador	Pressão	Temperatura	Atmosfera	Tempo de reacção	Produto principal
(Huber, <i>et al.</i> ,2007)	Descarbonilação, descarboxilação, hidrodesoxigenação	Contínuo: reator de leito fixo	NiMo/Al ₂ O ₃	5 MPa	300-450°C	Hidrogénio	4,97 h ⁻¹	<i>Greendiesel</i> e "Biogasolina"
(Craig, <i>et al.</i> , 1991)	<i>Hydrocracking</i> , hidrodesoxigenação, hidrogenação	Contínuo	NiMo/CoMo comerciais	4,8-15,2 MPa	300-450°C	Hidrogénio	0,5-5 h ⁻¹	<i>Greendiesel</i> e "Biogasolina"
(Bezergianni, <i>et al.</i> ,2011)	Hidrotratamento	Contínuo: reator de leito fixo	NiMo comercial pré sulfidado	8,27-9,65 MPa	370°C	Hidrogénio	0,5-1,5 h ⁻¹	Greendiesel
(Simacek, <i>et al.</i> , 2010)	Hidrotratamento	Contínuo	NiMo/Al ₂ O ₃	7-15 MPa	310-360°C	Hidrogénio	1 h ⁻¹	<i>Greendiesel</i> e "Biogasolina"
(Telles Varela, 2012)	Hidrotratamento	Descontínuo. Autoclave de 1	CoMo/Al ₂ O ₃ comercial, NaphtaMax, (FCMax Olefins Additive (ZSM-5)	1,1 MPa	300-430°C	Hidrogénio	30-120 minutos	<i>Greendiesel</i> e "Biogasolina"

4. TECNOLOGIAS EXISTENTES JÁ TESTADAS

4.1. O PROCESSO *ECOFINING*

O processo é *Ecofining* foi desenvolvido por duas empresas em conjunto, UOP LLC e S.P.A. Eni. Esta tecnologia tem como objectivo produzir gasóleo renovável a partir de óleos vegetais tratados com hidrogénio, a partir do hidrocessamento catalítico. É produzido um substituto directo do gasóleo, com um índice de cetano elevado.

O processo *Ecofining* (Figura 4.1) converte matérias-primas tais como os óleos vegetais gorduras de origem animal em hidrocarbonetos. As parafinas resultantes são, de seguida, isomerizadas, para criar um hidrocarboneto de alta qualidade conhecido como *green diesel*. O processo também pode ser projectado para produzir um fluxo de combustível parafínico “verde”, para aviões.

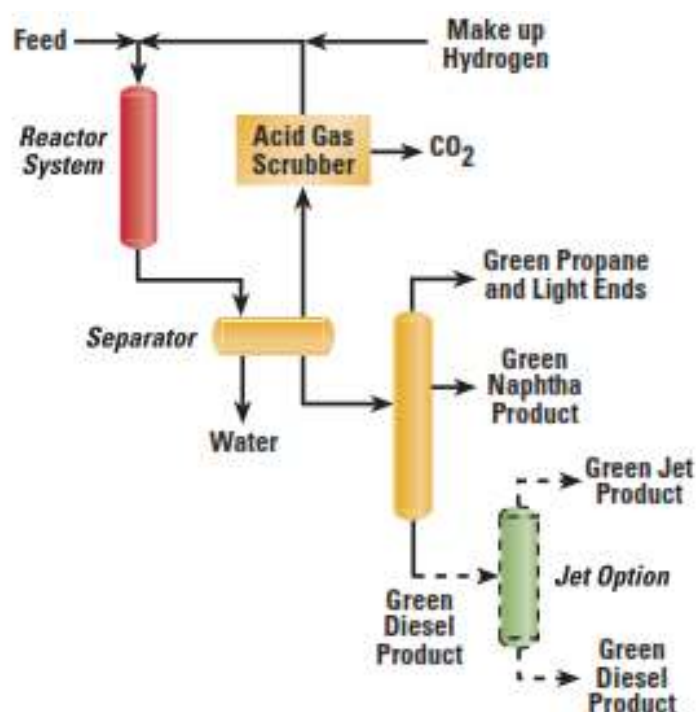


Figura 4.1 - Diagrama da tecnologia *Ecofining* (<http://www.uop.com>, 2013)

A maior refinaria de Portugal, localizada em Sines, pertencente à Galp Energia é a segunda maior refinaria europeia a licenciar o *Ecofining*. Irá processar 6500 barris por dia de óleos vegetais para abastecer refinarias europeias com este combustível renovável.

O processo *Ecofining* foi projetado para se integrar em infra-estruturas já existentes e para reduzir custos de capital e operacionais. Além disso, as propriedades deste *green diesel* eliminam a necessidade de alterações nos automóveis e nas redes de distribuição de combustível, aumentando o desempenho dos motores. O processo já foi testado com óleo de soja, óleo de canola, óleo de palma, pinhão-mansão, óleos de fritura usados e de sebo.

O rendimento de *green diesel* e o consumo de hidrogénio podem variar ligeiramente de acordo com o tipo de matéria-prima e a quantidade usada.

4.2. O PROCESSO H-BIO

A tecnologia H-BIO, criada pelo CENPES, Centro de Pesquisas e Desenvolvimento da Petrobras, é um processo inovador cujos testes-piloto realizados tem como característica fundamental a avaliação das melhores condições de operação do processo que estão relacionadas com a conversão da matéria-prima e a qualidade dos produtos obtidos.

O processo H-BIO (Figura 4.2) foi desenvolvido para inserir o processamento de matéria-prima renovável nas infra-estruturas de refinação do petróleo já existentes. O óleo vegetal (mamona, girassol, soja) ou animal é misturado com frações de gasóleo para ser hidroconvertido em Unidades de Hidrotratamento (HDT), que são utilizadas nas refinarias, principalmente para a redução do teor de enxofre e melhoria da qualidade do gasóleo, ajustando as características do combustível às especificações necessárias por lei.

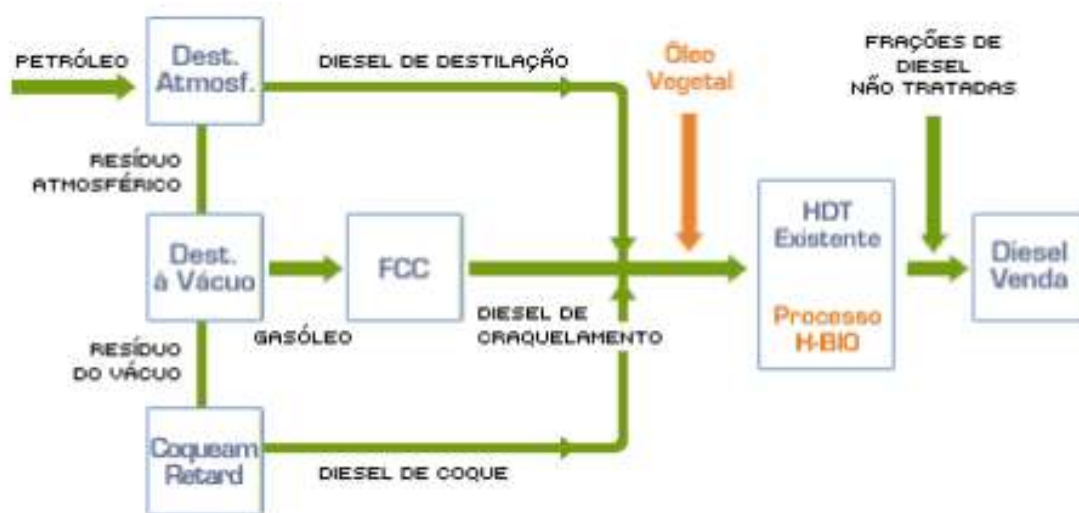


Figura 4.2 – Diagrama da tecnologia H-BIO (www.petrobras.com.br)

No desenvolvimento desta tecnologia foram testados, em instalações piloto, diferentes óleos vegetais tais como soja e mamona, em diferentes condições de operação, que evidenciaram as vantagens do processo, onde se destaca o alto rendimento, de pelo menos 95% (v/v), em *green diesel* e uma pequena produção de propano. Para cada 100 litros de óleo de soja processados, são produzidos 96 litros de *green diesel* e 2,2 Nm³ de propano, que demonstram a adequação e a flexibilidade da tecnologia. O processo envolve uma hidroconversão catalítica da mistura de frações de gasóleo e óleo de origem renovável, num reactor de HDT, sob condições controladas de alta temperatura e pressão de hidrogénio e na presença de um catalisador metálico. Assim, o óleo vegetal é transformado em hidrocarbonetos parafínicos lineares, similares aos existentes no gasóleo. Esses compostos contribuem para a melhoria da qualidade do *green diesel* final, destacando-se o aumento

do índice de cetano, que garante melhor qualidade de ignição, e a redução da densidade e do teor de enxofre. O benefício na qualidade final do produto é proporcional ao volume de óleo vegetal usado no processo.

Embora seja uma forma de produção de combustível a partir de biomassa (biocombustível), o processo H-BIO não deve ser confundido com o biodiesel. A produção de biodiesel puro por transesterificação e a produção de *green diesel* a partir de óleo vegetal em unidades de HDT, produzem combustíveis de estrutura molecular diferentes.

O HBIO apresenta uma grande vantagem económica quanto à integração de biocombustíveis na cadeia de produção de combustíveis fósseis, pois o produtor dispensa de instalações próprias de esterificação/transesterificação para a produção de biodiesel. Além disso contribui para a utilização de biomassa na matriz energética do país, gerando benefícios ambientais e de inclusão social.

5. ANÁLISE DE CICLO DE VIDA DO PROCESSO HVO

Combustíveis convencionais derivados de petróleo bruto, como o gasóleo, têm sido apontados como contribuintes dos impactos ambientais verificados, como o aquecimento global. Posto isto, é importante que os combustíveis biológicos sejam avaliados quanto ao seu impacto ambiental em todo o seu ciclo de vida, a fim de identificar combustíveis com potencial para serem mais sustentáveis a este respeito (Rickard Arvidsson, *et al.*, 2011).

Uma Análise de Ciclo de Vida (ACV) é um levantamento de todas as entradas, saídas e de todos os potenciais impactos ambientais de um sistema ao longo do seu ciclo de vida (Figura 5.1). O termo “ciclo de vida” refere-se a todos os processos que ocorrem no decurso da vida do produto desde a sua fabricação (incluindo aquisição de matéria prima), utilização, manutenção e finalmente a sua deposição final.

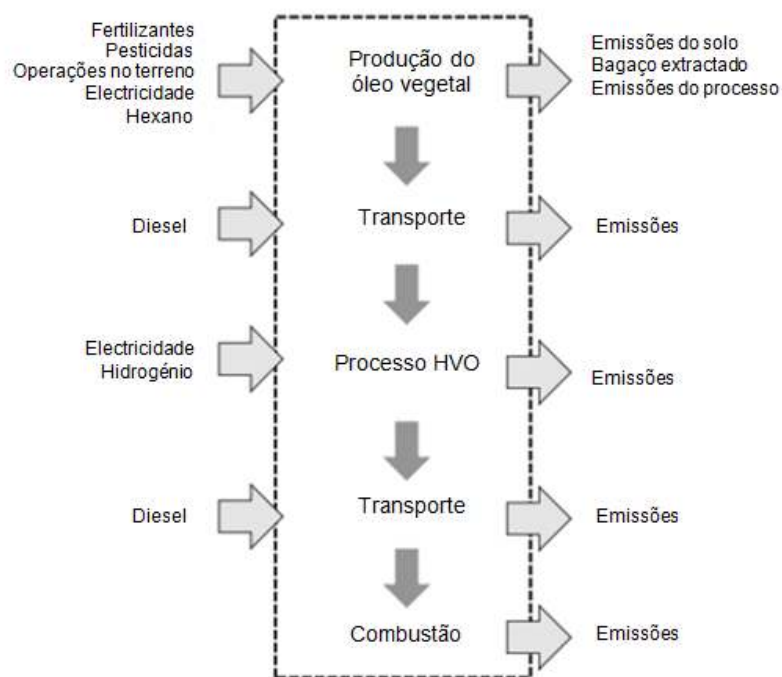


Figura 5.1 – Ciclo de vida do processo HVO. Adaptado: (Rickard Arvidsson, *et al.*, 2011)

O óleo ou a gordura são tratados num enorme número de processos, o mais importante é a hidrogenação, a fim de criar um combustível biodiesel líquido. Assim, a análise do ciclo de vida inclui a produção do óleo vegetal ou gordura, o transporte do óleo ou gordura ao local de produção, a produção do HVO e a combustão do HVO (Rickard Arvidsson, *et al.*, 2011).

De acordo com a análise de ciclo de vida já estudada anteriormente (Rickard Arvidsson, *et al.*, 2011), onde o principal foco de análise foi o consumo de energia fóssil e a emissão de GEE durante o processo de hidrotreatamento obtido a partir de óleo de colza e óleo de palma, é possível confirmar

que o HVO tem um ciclo de vida significativamente mais baixo que o gasóleo convencional. As categorias de impacte avaliadas neste estudo foram o aquecimento global (CO₂), o potencial de acidificação (óxidos de enxofre), o potencial de eutrofização (equivalentes de nitrato) e a energia incorporada de produção de fósfil (MJ). No fundo, esta escolha de categorias de impacte são consideradas por representarem os aspectos mais importantes na avaliação dos biocombustíveis.

As poupanças energéticas comparativamente aos produtos fósseis variaram entre 30-33 GJ e 16-44 GJ de energia primária por tonelada de *green diesel* produzidos e as reduções d emissões de GEE em relação aos produtos fósseis variaram entre 1,2-2,5 e 1-2,2 toneladas de CO₂ equivalente por tonelada de *green diesel* produzido, quando foi utilizado óleo de colza e óleo de palma, respectivamente.

Também em concordância com o estudo referido anteriormente, o estudo de ACV realizado por (Choudhary, *et al.*, 2011) indica que o combustível renovável em comparação com o gasóleo pode diminuir as reduções de GEE em cerca de 50-90%.

Em Portugal, a Galp Energia também realizou um estudo de ACV de *green diesel* produzido a partir de óleo de jatrofa, com o mesmo objectivo, de onde resultaram considerações positivas em termos ambientais, conseguindo-se neste caso reduzir as emissões de GEE, em cerca de 65%, comparativamente com o gasóleo e também uma significativa redução em relação ao biodiesel (FAME) (Galp Energia, 2009).

6. JUSTIFICAÇÃO DO TRABALHO DESENVOLVIDO

O tema escolhido teve por base a contínua pesquisa que já tem vindo a ser feita, acerca de alternativas e novas soluções para fazer face aos problemas energéticos mundiais. Neste caso, e no seguimento de algumas pesquisas já realizadas nesta área, é feito mais um estudo de forma a apostar em soluções no sector dos transportes, acreditando vivamente ser esta uma área com soluções viáveis e não tão distantes, que depois de ultrapassadas e implementadas, solucionará grande parte da crise energética no nosso planeta.

Com o intuito de apostar também em soluções mais sustentáveis, escolheu-se uma matéria-prima com bastante potencial, o óleo de bagaço de azeitona bruto, actualmente com soluções pouco recomendáveis para o seu aproveitamento, com excepção do uso deste óleo para alimentação humana, com elevados riscos para a saúde humana, havendo previsões para que a União Europeia venha a proibir esta prática futuramente.

Neste trabalho estuda-se a possibilidade de converter o óleo em biocombustíveis. O óleo é considerado um sub-produto da produção de azeite, existente numa quantidade considerável e que compete vivamente com culturas oleaginosas existentes para o mesmo fim, mas com custos de produção mais elevados.

Apostou-se também no tradicional e mais investigado até então, óleo de fritura usado, que actualmente é apenas sujeito a reciclagem, sem outro destino, valorizando-o igualmente. Neste trabalho foram estudadas misturas dos dois óleos referidos anteriormente, em percentagens diferentes, bem como de cada óleo, em particular.

Optou-se por realizar ensaios de pirólise da mistura de óleos vegetais, seguida de hidrogenação (HVO) do bio-óleo obtido da pirolise, sendo que foram identificados estudos anteriores de conversão destes óleos através de ambos os processos, mas na realidade não se encontrou bibliografia associada às misturas dos dois óleos, nem á utilização sequencial de pirólise e hidrogenação.

Baseado na consulta bibliográfica feita anteriormente e especialmente no estudo do processo HVO de óleo de bagaço de azeitona bruto, realizado nas mesmas instalações experimentais (Telles Varela, 2012) e utilizando um reactor descontínuo, pretendeu-se prolongar este estudo e neste caso comparar os dois processos de conversão termoquímica de óleos. A temperatura de reacção de 400°C foi usada para ambos os processos. Selecionou-se então um tempo de reacção de 30 e 60 minutos, um volume de óleo inicial de cerca de 90 e 40 mL e uma pressão inicial de 50 e 160 psi, consoante a atmosfera de reacção, isto é, azoto (N_2) para a pirólise ou hidrogénio (H_2) para a hidrogenação, respectivamente e na ausência de catalisadores.

O principal objectivo do trabalho foi investigar se na realidade as misturas de óleos são favoráveis ou não, em cada um dos processos em particular, comparando-os, de forma a maximizar a conversão

dos óleos em hidrocarbonetos e os rendimentos de ambas as fracções, leve e pesada e minimizar os gastos associados a todos estes processos, em termos energéticos e de consumo de reagentes e catalisadores, tornando a produção de um biocombustível, na forma mais eficiente, sustentável e economicamente viável.

7. PARTE EXPERIMENTAL

7.1. MATERIAIS USADOS

Os ensaios de pirólise e hidrogenação realizados neste estudo decorreram no Laboratório Nacional de Energia e Geologia (LNEG), situado na Estrada do Paço do Lumiar, Lisboa. Por outro lado, a componente analítica do trabalho realizou-se no Departamento de Ciências e Tecnologias da Biomassa, na Faculdade de Ciências e Tecnologias (DCTB-FCT/UNL).

No presente trabalho foram convertidos em biocombustíveis líquidos, misturas de óleos vegetais, através de dois processos, pirólise e hidrogenação (HVO), seguidos um do outro, como foi referido anteriormente. Isto é, a matéria-prima hidrogenada corresponde ao sub-produto (bio-óleo) resultante da reacção de pirólise. Para tal usou-se óleo de bagaço de azeitona bruto, proveniente de uma unidade industrial de extracção do mesmo, em Espanha e usou-se também o tradicional óleo vegetal alimentar usado, que provém também de uma unidade industrial.

Nos ensaios de hidrogenação foi utilizado hidrogénio e azoto comercial com um grau de pureza de 99,9% da marca Air Liquide™.

Nos ensaios experimentais realizados foram feitas misturas dos dois tipos de óleos, em proporções diferentes, pretendendo-se com isto estudar o efeito da junção dos dois óleos nos rendimentos dos produtos obtidos. Pretende-se analisar se, comparativamente aos estudos já feitos anteriormente, onde por norma se estudou apenas a conversão destes óleos, também através de HVO, mas isoladamente, estas são ou não misturas favoráveis em termos de rendimento dos produtos da reacção.

As proporções de óleo usadas em cada ensaio encontram-se na Tabela 7.1:

Tabela 7.1 - Proporções de óleos vegetais de fritura usado e de bagaço de azeitona bruto, estudados no presente trabalho

Ensaio	Óleo de bagaço de azeitona (%)	Óleo vegetal alimentar usado (%)	Processo
E5	0	100	Pirólise
E6	0	100	Hidrogenação
E7	25	75	Pirólise
E8	25	75	Hidrogenação
E1	50	50	Pirólise
E2	50	50	Hidrogenação
E9	75	25	Pirólise
E10	75	25	Hidrogenação
E3	100	0	Pirólise
E4	100	0	Hidrogenação

7.2. INSTALAÇÃO EXPERIMENTAL

A instalação experimental usada nos ensaios de pirólise e hidrogenação está esquematizada na Figura 7.1:

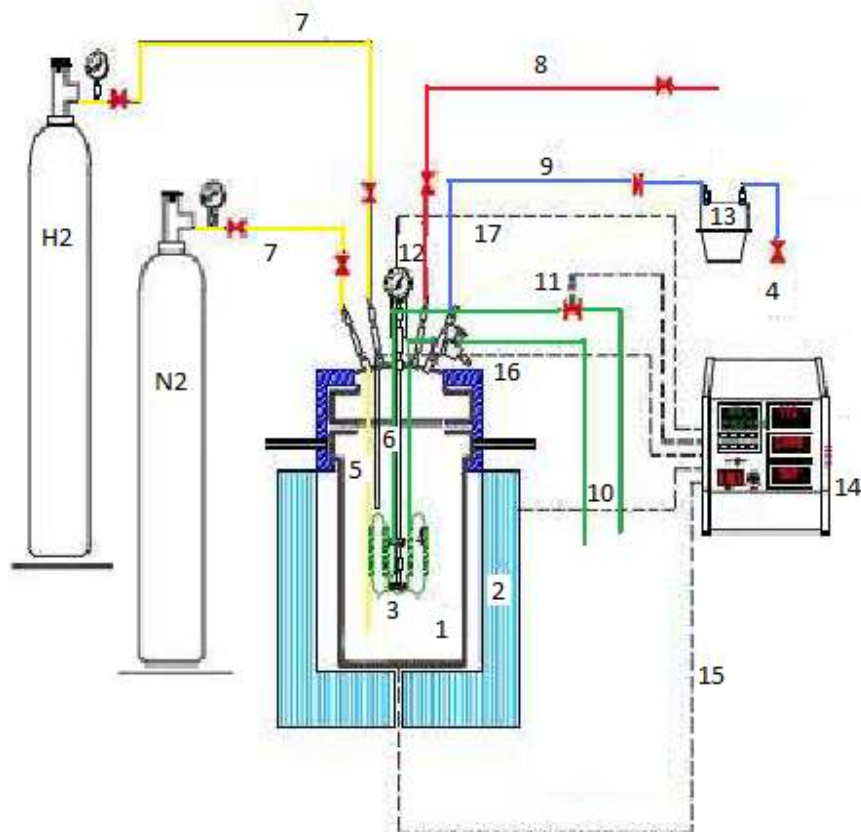


Figura 7.1 – Instalação experimental usada no presente trabalho. Adaptado: (Telles Varela, 2012)

(Legenda: 1 – Autoclave; 2 - Forno de aquecimento; 3 – Agitador; 4 - Serpentina de arrefecimento; 5 - Tubo de recolha de líquidos; 6 - Bainha de termopar; 7 - Tubagem para entrada de gases; 8 - Tubagem de escape (disco de ruptura); 9 - Tubagem de saída dos gases; 10 - Circuito de actuação na potência de aquecimento do forno; 11 - Circuito de actuação na válvula da água de refrigeração; 12 – Manómetro; 13 - Medidor de gases; 14 – Controlador; 15 - Circuito de leitura da temperatura do forno; 16- Circuito de leitura da temperatura da autoclave; 17- Circuito de leitura e actuação da agitação.)

Autoclave

A autoclave é o elemento principal desta instalação, também chamada de reactor (descontínuo), com a capacidade de 1 litro e com reservatório removível, da marca Parr Instruments®, correspondente à tipologia de reactores de temperatura e pressão elevadas.

Este reactor pode operar até uma pressão máxima de aproximadamente 35 MPa e até uma temperatura máxima de 500°C.

A autoclave é selada por uma tampa que contém diversas válvulas e acessórios que fazem a conexão entre os vários equipamentos da instalação, sendo enunciados de seguida:

- Indicador de pressão com tubo de *Bourdon*, em aço inox para medir a pressão no interior da autoclave;
- Duas válvulas, para entrada e saída de gases;
- Disco de ruptura de segurança;
- Sistema de agitação constituído por duas turbinas ajustáveis verticalmente;
- Sistema de arrefecimento em serpentina para permitir a entrada da água na autoclave;
- Termopar inserido numa bacia, que se estende até ao fundo da autoclave, para medição da temperatura no interior da mesma.

A autoclave é selada através de uma junta que encaixa entre o corpo da autoclave e a tampa da mesma. A junta deforma-se ligeiramente cada vez que a autoclave é usada, garantindo que esta fique perfeitamente estanque. A selagem final é realizada através do aperto dos parafusos existentes nas duas peças que garantem a união entre tampa e corpo da autoclave.

Controlador Digital

A autoclave encontra-se ligada a um controlador da Parr Instruments®, modelo 4843 que possui um controlador digital de temperatura com acção proporcional, integral e derivativa. Este controlador actua ao nível do forno de aquecimento e também ao nível do sistema de arrefecimento, controlando a entrada de água na autoclave através da serpentina. Este sistema é ainda usado para arrefecer a autoclave no final de cada ensaio.

O controlador apresenta três indicadores digitais que permitem a visualização dos valores de temperatura do forno, pressão no interior da autoclave e velocidade de agitação. Os indicadores de temperatura apresentam uma resolução de 1°C e uma precisão de 2°C. A pressão é indicada com uma resolução de 7 kPa e uma precisão de 70 kPa. O indicador de velocidade de agitação pode apresentar valores de velocidade entre 0 e 1000 rpm, tendo uma resolução de 1rpm e precisão de 5 rpm. Para além disto, os indicadores de pressão e temperatura possuem um sistema de segurança que permite definir valores de pressão e temperatura a partir dos quais o forno se desliga automaticamente.

7.3. MÉTODO EXPERIMENTAL

7.3.1. Preparação do ensaio

Para garantir a correcta preparação dos ensaios de pirólise e hidrogenação foram realizados os seguintes procedimentos:

1. Limpeza da autoclave com acetona, garantindo desta forma que qualquer composto ou impureza proveniente de um ensaio anterior possa contaminar o novo ensaio;
2. Medição da massa da autoclave limpa e vazia;

3. Medição do volume de óleo pretendido no ensaio
4. Introdução do óleo na autoclave e medição da massa da autoclave, agora com o reagente.
5. Procede-se à selagem da autoclave como descrito anteriormente, no capítulo correspondente à instalação experimental
6. Para assegurar que todo o ar no interior da autoclave é retirado, esta é purgada três vezes com azoto (N_2), um gás inerte;
7. De seguida faz-se a introdução do gás reaccional, hidrogénio (H_2), fazendo-se uma última purga com este gás, para garantir que o ensaio é feito na total ausência de oxigénio (no caso da etapa de hidrogenação);
8. Por fim, a autoclave é pressurizada com azoto (N_2) ou hidrogénio (H_2), consoante o tipo de processo (pirólise ou hidrogenação) que se está a realizar, respectivamente.

Este procedimento é realizado em todos os ensaios, mas é importante referir que os primeiros 5 pontos não são aplicáveis ao processo de hidrogenação, pois este ensaio era sempre realizado no dia seguinte ao ensaio de pirólise, sendo que o volume de óleo inicial usado era cerca de 40 mL de óleo obtido no ensaio de pirólise do dia anterior, que não chegava a ser retirado do reactor, pois dos cerca de 90 mL colocados inicialmente para o ensaio de pirólise, eram retirados do reactor apenas 40 mL.

7.3.2. Realização do ensaio

Para cada ensaio foram definidas as condições experimentais de partida para os dois processos, tais como o volume de óleo, a temperatura de reacção, o tempo de reacção e a pressão de gás inicial, sendo que não foi usado catalisador.

Primeiro o forno é ligado, iniciando-se o período de aquecimento da autoclave. Quando se atinge a temperatura de 200°C é accionado no interior da autoclave o sistema de agitação, sendo regulado para a velocidade de 120 rpm. Quando o valor da temperatura pré estabelecido para o ensaio é atingido, este é mantido num valor constante durante o tempo de reacção pretendido através do controlo do sistema de refrigeração e também pela regulação da temperatura do forno.

Finalizado o tempo de reacção, desliga-se o forno e procede-se ao arrefecimento da autoclave através do sistema de refrigeração que é accionado para o valor máximo, deixando-se depois que a autoclave arrefeça até atingir a temperatura ambiente.

Após atingir a temperatura ambiente, a autoclave é despressurizada medindo-se então o volume de gases produzidos, fazendo-se a recolha dos mesmos através de um saco de amostragem estanque, próprio para o efeito. Estes foram posteriormente analisados por cromatografia gasosa.

Por fim, a autoclave é aberta e os produtos líquidos da reacção são recolhidos, pesados e analisados. Neste trabalho não foram obtidos produtos sólidos.

É de notar que, primeiro, realizava-se o ensaio de pirólise, recolhendo-se no fim da reacção todos os gases obtidos e apenas metade dos produtos líquidos obtidos, sendo que o que restava de produto pirolisado era mantido dentro do reactor para o ensaio no dia seguinte, isto é, para corresponder à

quantidade de volume inicial de óleo do processo de hidrogenação, para que o bio-óleo obtido por pirólise fosse hidrogenado. O produto líquido pirolisado, retirado do reactor, era analisado.

Na Figura 7.2 pode-se observar um perfil típico de variação da temperatura e pressão durante um ensaio de pirólise. No gráfico estão representadas as duas curvas relativas às variáveis temperatura e pressão, com aproximadamente 90 mL de óleo, correspondente a 50% de óleo vegetal alimentar usado e 50% de óleo vegetal de bagaço de azeitona bruto. A temperatura de reacção foi de 400°C, a pressão inicial de azoto (N₂) foi de 50 psi e o tempo de reacção correspondeu a 30 minutos, contados a partir do momento em que se atingiu os 400°C no interior da autoclave.

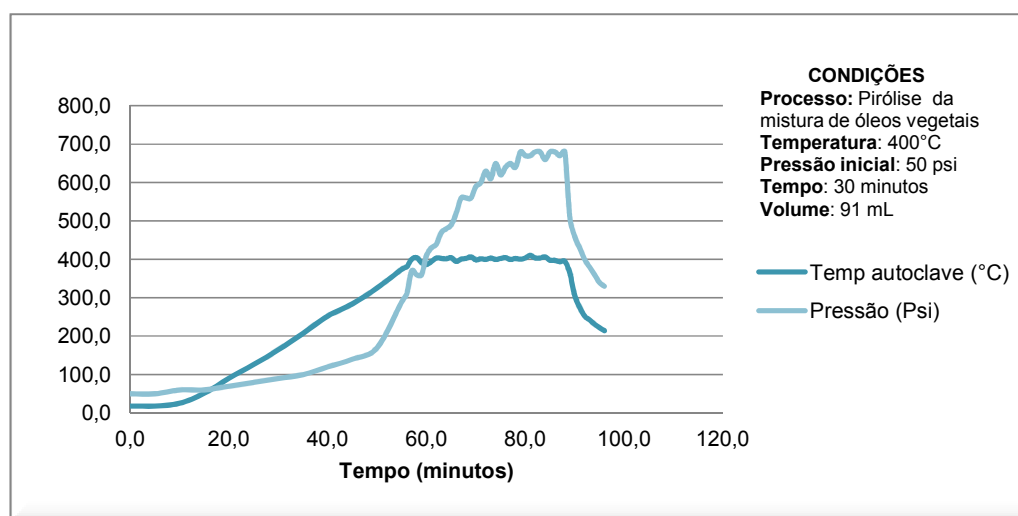


Figura 7.2 – Perfil exemplificativo da variação típica da temperatura e pressão durante um ensaio de pirólise. (50% de óleo vegetal de bagaço de azeitona bruto + 50% de óleo vegetal alimentar usado)

Neste ensaio, a velocidade média de aquecimento até à temperatura de reacção foi de 7,02°C/min (cerca de 57 minutos), sendo a temperatura média durante o tempo de reacção de 400°C, apresentando um desvio de 10°C.

Na Figura 7.3 pode-se observar um perfil típico de variação da temperatura e pressão durante um ensaio de hidrogenação. No gráfico estão representadas as duas curvas relativas às variáveis temperatura e pressão, com aproximadamente 40 mL do bio-óleo obtido da pirólise anterior, sem uso de catalisadores. A temperatura de reacção foi de 400°C, a pressão inicial de azoto (N₂) foi de 160 psi e o tempo de reacção correspondeu a 60 minutos, contados a partir do momento em que se atingiu os 400°C no interior da autoclave.

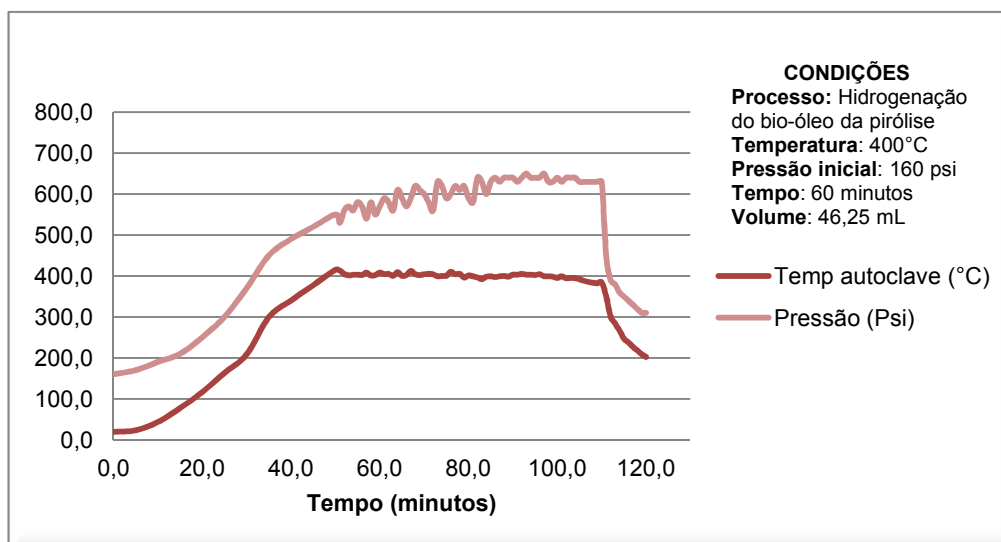


Figura 7.3 – Perfil exemplificativo da variação típica da temperatura e pressão durante um ensaio de hidrogenação. (50% de óleo vegetal de bagaço de azeitona bruto + 50% de óleo vegetal alimentar usado)

Neste ensaio, a velocidade média de aquecimento até à temperatura de reacção foi de 9,2°C/min (cerca de 45 minutos), sendo a temperatura média durante o tempo de reacção de 400,5°C, apresentando um desvio de 15°C.

Como se pode observar nas Figuras 7.2 e 7.3, os valores de pressão no interior da autoclave vão aumentando simultaneamente com o aumento da temperatura no período de aquecimento, até ser atingida a temperatura pré estabelecida para o ensaio. A temperatura continua a aumentar, desde o início do tempo de reacção até perto do fim deste, onde atinge simultaneamente o valor máximo de pressão. No final do tempo de reacção, procede-se ao arrefecimento da autoclave e a pressão diminui rapidamente, como pretendido, controlando devidamente o tempo de reacção.

Este aumento consecutivo da pressão no interior da autoclave poderá ser devido a fenómenos existentes durante a reacção, como a variação do volume molar do hidrogénio em função do aumento da temperatura, e devido à fase gasosa dos componentes do óleo, formando-se diferentes produtos gasosos resultantes dos dois processos.

A velocidade de arrefecimento diminui à medida que a diferença de temperatura entre o interior e o exterior da autoclave se torna menor. A combinação de todos estes factores dá origem a uma pressão inicial de ensaio que se manteve aproximadamente constante durante o tempo de reacção.

7.3.3. Análise dos óleos vegetais por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (GC-FID)

Os óleos usados foram sujeitos à técnica de GC-FID, de forma a identificar os compostos presentes em ambos, o óleo vegetal alimentar usado e o óleo vegetal de bagaço de azeitona bruto, de forma a

estudar melhor a sua composição inicialmente, para posteriormente, fazer esta análise mas relativamente a estes produtos líquidos já destilados. Assim, na Tabela 7.2 é apresentada a sua composição em ácidos gordos.

Tabela 7.2 – Composição em ácidos gordos do óleo vegetal alimentar usado (OAU) e do óleo vegetal de bagaço de azeitona bruto (OBA).

Ácido gordo	OAU (%) (m/m)	OBA (%) (m/m)
C14:0	0,23	0,05
C16:0	10,45	10,31
C16:1	0,23	0,68
C17:0	n.d.	0,07
C18:0	3,55	2,99
C18:1	43,25	72,03
C18:2	37,95	8,38
C18:3	0,90	0,79
C20:0	0,30	0,37
C20:1	0,29	0,32
C20:2	0,00	n.d.
C22:0	0,34	0,19
C22:1	n.d.	n.d.
C24:0	0,37	0,23
C24:1	0,01	n.d.
Outros	n.d.	3,57
Total	98,11	100,00
Saturados (%)	15,25	14,15
Insaturados (%)	82,63	82,21

Em termos da sua composição de ácidos gordos totais, e quanto à separação dos mesmos em saturados e insaturados, verifica-se uma composição percentual semelhante. Mas quanto aos ácidos gordos C18:1 e C18:2, verificam-se valores muito distintos, demonstrando que os dois óleos têm uma composição inicial diferente, sendo que o ácido oleico é maioritário no óleo vegetal de bagaço de azeitona bruto e o ácido linoleico está em maior percentagem no óleo vegetal alimentar usado.

7.4. ANÁLISE E CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS OBTIDOS

7.4.1. Determinação do volume dos produtos gasosos

O volume dos produtos gasosos foi medido através de um medidor de gases que mede o volume em m³ de gás. A passagem de gás é feita através de um tubo que faz a ligação entre a válvula de saída de gases da autoclave e o medidor. O gás é recolhido num saco de amostragem estanque e é analisado por cromatografia gasosa.

7.4.2.Determinação da massa volúmica dos produtos gasosos

A massa volúmica dos produtos gasosos foi calculada através da equação 7.1:

Massa Volúmica ($MV_{Gás}$) do gás seco (g/NL):

$$MV_{Gás} = y_{CO} \times 1,2501 + y_{H_2} \times 0,0898 + y_{CH_4} \times 0,7167 + y_{C_nH_m} \times 1,2644 + y_{CO_2} \times 1,9768 + y_{N_2} \times 1,251 \quad (7.1)$$

Sendo que,

y_{CO} ; y_{H_2} ; y_{CH_4} ; $y_{C_nH_m}$; y_{CO_2} ; y_{N_2} correspondem à fracção volumétrica ou molar da espécie em base seca, resultantes da análise por cromatografia gasosa.

7.4.3.Determinação do rendimento dos produtos

Para a determinação do rendimento dos produtos gasosos foi calculada inicialmente a massa dos mesmos, bem como o seu volume à saída da autoclave. Assim, o rendimento dos produtos gasosos determina-se tendo em conta a equação 7.2:

$$\text{Produtos gasosos (\%)} (m/m) = (\text{massa do produtos gasosos} / \text{massa de óleo inicial}) \times 100 \quad (7.2)$$

O rendimento em produtos líquidos para cada ensaio foi determinado a partir da equação 7.3, que tem em consideração a massa de óleo inicial e a massa de produto líquido obtido. A massa do produto líquido foi calculada por pesagem.

$$\text{Produtos líquidos (\%)} (m/m) = (\text{massa do líquido} / \text{massa de óleo inicial}) \times 100 \quad (7.3)$$

7.4.4.Análise dos produtos gasosos por cromatografia gasosa (GC)

Os produtos gasosos recolhidos no saco de amostragem foram analisados e quantificados por cromatografia em fase gasosa (GC), de forma a conseguir determinar para cada ensaio, a composição em hidrocarbonetos, monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), hidrogénio (H₂) e azoto (N₂). Para este procedimento foi usado o cromatógrafo Agilent HP GC6890 da marca Hewlett-Packard com capacidade de análise simultânea dos diferentes compostos gasosos formados em cada ensaio.

Este cromatógrafo está equipado com duas colunas de enchimento em série (Molecular Sieves 5A e Porapak Q). A primeira é utilizada para a determinação do hidrogénio, óxidos de carbono, azoto e metano e a segunda é usada na determinação de hidrocarbonetos constituídos por dois a cinco átomos de carbono.

O aparelho apresenta dois detectores em série com controlo electrónico de pressão: um detector de ionização de chama (FID), responsável pela detecção de hidrocarbonetos e um detector de condutividade térmica (TCD), responsável pela detecção dos restantes compostos gasosos.

7.4.5. Destilação dos produtos líquidos

Para todos os ensaios foram realizadas destilações fraccionadas dos produtos líquidos brutos, sendo recolhidas duas fracções de destilado. A primeira fracção designada fracção leve, foi recolhida numa gama de temperaturas entre os 25-150°C, à pressão atmosférica; a segunda fracção designada fracção pesada, foi recolhida numa gama de temperaturas entre os 150-309°C, sob vácuo, a pressões de trabalho entre 30 mm de Hg e 150 mm de Hg.

Em alguns dos ensaios, restou no balão de destilação uma fracção pequena de produtos não destilados e portanto com pontos de ebulição superiores ao valor máximo de temperatura de destilação.

Antes de se realizar a destilação de cada um dos ensaios, foi feita a secagem de todas as amostras usando sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4), para garantir que toda a água contida na amostra fosse retirada e não prejudicasse o processo de destilação.

A instalação preparada para realizar as destilações por fracções é constituída por:

- Um balão de *Claisen*, onde é introduzida a amostra;
- Uma manta eléctrica, para aquecer o balão e a amostra a destilar, que se encontra no interior do mesmo;
- Um condensador de *Graham* acoplado a um banho criogénico, para permitir um melhor controlo da temperatura de condensação;
- Uma aranha de vidro com balões de recolha que podem ser alternados consoante se esteja a destilar a fracção leve ou pesada da amostra.

Para cada ensaio destilou-se uma amostra de aproximadamente 5 mL de produto líquido bruto e determinou-se a sua densidade de forma a poder calcular o rendimento de destilação em percentagem mássica.

Após a destilação é medida a massa de cada fracção e calculados os rendimentos da destilação através das equações 7.4 e 7.5:

$$\text{Fracção leve (\% (m/m))} = (\text{massa da fracção leve} / \text{massa do produto líquido}) \times 100 \quad (7.4)$$

$$\text{Fracção pesada (\% (m/m))} = (\text{massa da fracção pesada} / \text{massa do produto líquido}) \times 100 \quad (7.5)$$

As fracções destiladas foram armazenadas em frascos de vidro e congeladas de imediato até posterior análise.

7.4.6. Análise dos produtos líquidos por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (GC-FID)

O perfil de componentes de cada fracção foi determinado por GC-FID de forma a avaliar a distribuição de pontos de ebulição de cada fracção por comparação com padrões autênticos de uma série homóloga de hidrocarbonetos lineares (Método de Teste Padrão para distribuição da faixa de ebulição de frações de petróleo por cromatografia gasosa: Norma ASTM - D 2887).

Estas análises foram realizadas no aparelho de cromatografia gasosa Thermo Trace GC 2000, equipado com um injector de temperatura de vaporização programada (PTV) e um detector de ionização de chama (FID) da marca Thermo Finnigan.

Foi utilizado o software Chrom-Card Trace-Focus GC da Thermo Electron e no cromatógrafo foi colocada uma coluna capilar da marca Restek, modelo RTX-5, com um diâmetro interno de 0,32 mm, uma espessura de filme de 1 μm e um comprimento de 30 metros.

Antes da injeção no aparelho usado, a todas as amostras destiladas foi retirada apenas uma pequena porção a injectar, quantidades estas, sujeitas a diluição num solvente, neste caso o pentano. No caso da primeira fracção, correspondente à fracção leve, foram retirados 30 μL de amostra e diluídos em 0,5 mL de pentano. Em relação à segunda fracção, considerada a fracção leve, foram apenas retirados 20 μL de amostra e diluídos também em 0,5 mL de pentano. Destas soluções já diluídas, injectou-se sempre 1 μL no GC-FID.

Os componentes existentes nas amostras foram identificados por comparação com padrões cromatográficos de hidrocarbonetos lineares, definindo intervalos de retenção, quantificando desta forma as percentagens existentes de hidrocarbonetos. Assim, para identificar o tempo de retenção de cada hidrocarboneto, foram injectados os seguintes padrões, todos eles dissolvidos em pentano: hexano, heptano, octano, decano, undecano, dodecano, tridecano, tetradecano, pentadecano, hexadecano e heptadecano.

Na análise em GC-FID dos compostos líquidos dos ensaios e padrões, o programa de operação do aparelho foi optimizado para se conseguir uma boa separação e definição dos compostos à saída da coluna. Programaram-se dois métodos diferentes, consoante se tratava de uma injeção da fracção leve (F_1) ou da fracção pesada (F_2), estando estes valores definidos na Tabela 7.3.

Tabela 7.3 – Valores considerados na programação dos dois métodos, no aparelho de cromatografia gasosa

FRACÇÃO LEVE (F1)			
FORNO	VARIAÇÃO (°C/min)	TEMPERATURA (°C)	TEMPO DE ESPERA (min)
	-	35°	5
	3°	100°	0
	15°	200°	0
	30°	250°	7
FID	T (°C)	Pressão do H ₂	kPa
	260°		40
PTV (injetor)	T _{inicial} (°C)	T _{final} (°C)	Tempo splitless (min)
	100°	260°	5
FRACÇÃO PESADA (F2)			
FORNO	VARIAÇÃO (°C/min)	TEMPERATURA (°C)	TEMPO DE ESPERA (min)
	-	50°	2
	10°	300°	15
FID	T (°C)	Pressão do H ₂	kPa
	310°		50
PTV (injetor)	T _{inicial} (°C)	T _{final} (°C)	Tempo splitless (min)
	200°	370°	2

Este aparelho tem a vantagem de analisar compostos com pontos de ebulição até 380°C, relativamente ao aparelho de GC-MS, (espectrometria de massa, um método que combina as características de cromatografia gás-líquido e a espectrometria de massa para identificar substâncias diferentes dentro de uma amostra de teste) que apresenta somente capacidade de análise e identificação de compostos com pontos de ebulição até 250°C.

8. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

8.1. ENSAIOS EXPERIMENTAIS

8.1.1. Condições experimentais estudadas

Os ensaios de hidrogenação e pirólise realizados no âmbito deste trabalho tiveram como objectivo principal estudar o efeito das misturas de dois óleos vegetais diferentes, o óleo de bagaço de azeitona bruto e um óleo alimentar usado, de forma a avaliar o efeito da mistura destes materiais nos rendimentos e composição dos produtos de conversão termoquímica. Desta forma, pretendem-se estudar processos de conversão termoquímica destes óleos vegetais, que têm aplicação limitada e portanto apresentam um potencial de valorização alternativa como matérias-primas para a produção de biocombustíveis líquidos alternativos, no sector dos transportes.

Outro aspecto inovador deste trabalho é a utilização sequencial de pirólise e hidrogenação, ou seja, a utilização de pirólise como uma etapa preliminar na qual os óleos sofrem um conjunto de reacções de clivagem térmica e de desoxigenação, que podem facilitar o processo de hidrogenação posterior.

A Tabela 8.1 apresenta as condições operacionais seleccionadas para cada ensaio efectuado.

Tabela 8.1 – Condições experimentais seleccionadas para cada ensaio, a 400°C, no presente trabalho

PIRÓLISE DE ÓLEOS VEGETAIS				HIDROGENAÇÃO DO BIO-ÓLEO DA PIRÓLISE			
Ensaio	Volume de óleo (mL)	Tempo de reacção (min)	Pressão (psi)	Ensaio	Volume de bio-óleo de pirólise (mL)	Tempo de reacção (min)	Pressão (psi)
E1	91	30	50	E2	46,25	60	160
E3	89,5			E4	38		
E5	91,5			E6	40		
E7	91			E8	44		
E9	88,5			E10	45		

Visto que os volumes de óleo e bio-óleo obtido por pirólise usados no início de cada ensaio não foram sempre iguais, foi determinada a média e o desvio padrão para ambos os processos, de onde resultaram um volume de 90,3 +/- 1 mL de óleo inicial no caso dos ensaios de pirólise da misturas de óleos vegetais e um volume de 42,7 +/- 4 mL de bio-óleo inicial, no caso dos ensaios de hidrogenação.

8.1.2. Balanço mássico ao reactor

Para realizar este balanço foram determinados para cada ensaio a massa de óleo inicial, a massa de hidrogénio inicial (determinada através de uma relação de proporcionalidade directa com os resultados obtidos no trabalho feito anteriormente a este, onde foi usada a mesma instalação

experimental (Telles Varela, 2012)), a massa de produtos gasosos e por fim a massa de produtos líquidos.

É de salientar que existiram erros associados, difíceis de contabilizar, entre eles perdas por evaporação, alterações de volumes iniciais e erros associados à pesagem. Não foi identificado produto sólido no fim das reacções, em nenhum dos ensaios.

Na Tabela 8.2 podem ser observados todos os valores determinados para as massas referidas anteriormente.

Tabela 8.2 – Balanço mássico ao reactor para cada ensaio experimental realizado

Ensaio	Massa de óleo inicial (g)	Massa de H ₂ inicial (g)	Massa de produto líquido (g)	Massa de produto gasoso (g)	Erro de fecho	Erro de fecho relativo (%)
E1	91	0	78,25	12,5	0,25	0,3
E2	46,25	8,1	40,5	2,25	11,6	7,6
E3	89,5	0	71,5	17,5	0,5	0,6
E4	38	8,1	29	6	11,1	7,9
E5	91,5	0	71	19,5	1	1,1
E6	40	8,1	30	5,5	12,6	11,3
E7	91	0	75,5	14	1,5	1,6
E8	44	8,1	38,5	2,5	11,1	6,8
E9	88,5	0	77	11,5	0	0,0
E10	45	8,1	40,5	4,5	8,1	0,0

Desta forma, foi possível calcular o erro de fecho para cada ensaio realizado utilizando a equação 8.1:

$$\text{massa óleo inicial} + \text{massa H}_2 \text{ inicial} = \text{massa produto líquido} + \text{massa produto gasoso} + \text{erro de fecho} \quad (8.1)$$

Este erro de fecho variou entre os valores 0,3 e 1,6% no caso dos ensaios de pirólise e entre 6,8 e 11,3%, no caso dos ensaios de hidrogenação, tendo sido estes considerados valores de erro aceitáveis, tendo em conta que o erro associado ao último processo é sempre maior, como seria de esperar.

8.2. RENDIMENTO DOS PRODUTOS DE REACÇÃO

Os rendimentos mássicos dos produtos líquidos e gasosos foram calculados a partir das equações (7.2) e (7.3), respectivamente. De seguida é feita uma análise do rendimento dos produtos obtidos no estudo dos diferentes parâmetros experimentais investigados neste trabalho.

8.2.1. Efeito das misturas de óleos vegetais

Na etapa de pirólise, o rendimento de produtos líquidos é ligeiramente maior nos ensaios realizados com misturas de óleos vegetais, em comparação com as percentagens de 0 e 100% de óleo alimentar usado. No caso dos produtos gasosos, obtiveram-se rendimentos maiores nos ensaios onde se converteu termoquimicamente cada um dos óleos em separado e as três misturas apresentam claramente resultados muito semelhantes entre si, bem como os óleos em separado (Figura 8.1).

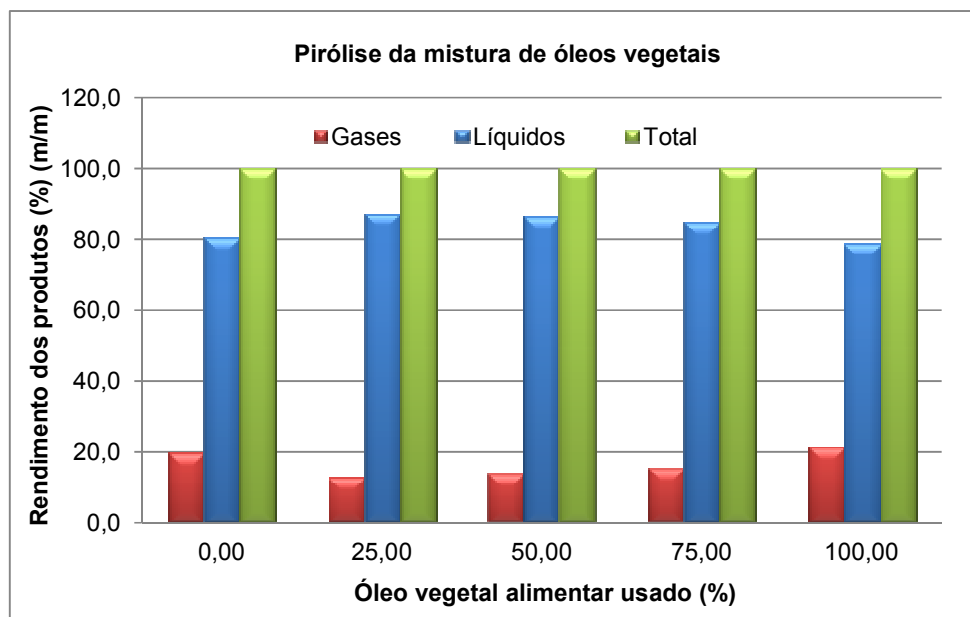


Figura 8.1 - Efeito da mistura de óleo de bagaço de azeitona bruto e óleo alimentar usado no rendimento dos produtos. Condições constantes de pirólise: temperatura 400°C; 30 min. tempo de reacção; pressão inicial 50 psi.

Os ensaios realizados com 100% de óleo de bagaço de azeitona e 100% de óleo alimentar usado apresentaram rendimentos mássicos quase idênticos apesar de se tratarem de dois óleos diferentes em composição de ácidos gordos e de um deles ter sido sujeito a processos de aquecimento durante a sua utilização em fritura.

Estes resultados parecem indicar que quando se misturam os dois óleos ocorre a formação de produtos mistos, resultantes da combinação de componentes de cada um dos óleos e que apresentam massa molecular mais elevada ou maior polaridade sendo portanto líquidos e não gases, à temperatura ambiente.

Na etapa de hidrogenação, a soma dos rendimentos obtidos para ambos os produtos, nunca chegou a 100%, com excepção do ensaio correspondente a 25% de óleo vegetal alimentar usado. (Figura 8.2) Estas diferenças podem dever-se a perdas de carácter experimental ou aproximações efectuadas nos cálculos e que se reflectem mais na etapa de hidrogenação, pois este é o segundo passo de um processo sequencial o que reflecte erros associados a todo o processo.

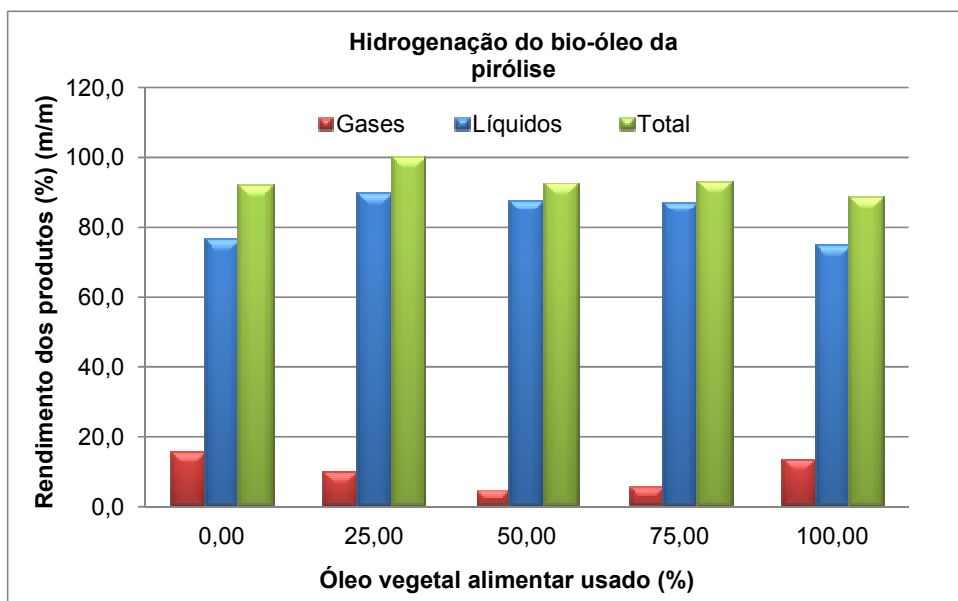


Figura 8.2 - Efeito da mistura de óleo de bagaço de azeitona bruto e óleo alimentar usado no rendimento dos produtos. Condições constantes de Hidrogenação: temperatura 400°C; 60 min. tempo de reacção; pressão inicial 160 psi.

O rendimento da etapa de hidrogenação é relativo ao bio-óleo da etapa de pirólise e não aos óleos vegetais iniciais, pelo que deve ser interpretado em conformidade.

Verifica-se que o rendimento de produtos líquidos é ligeiramente maior nos ensaios realizados com bio-óleos provenientes de misturas de óleos vegetais, em comparação com os bio-óleos obtidos a partir de 100% de cada um dos óleos vegetais.

8.2.2.Comparação entre pirólise e hidrogenação

Na Figura 8.3 representam-se os rendimentos de cada etapa (pirólise e hidrogenação), já apresentados nas figuras anteriores, mas desta vez num formato que facilita a análise comparativa.

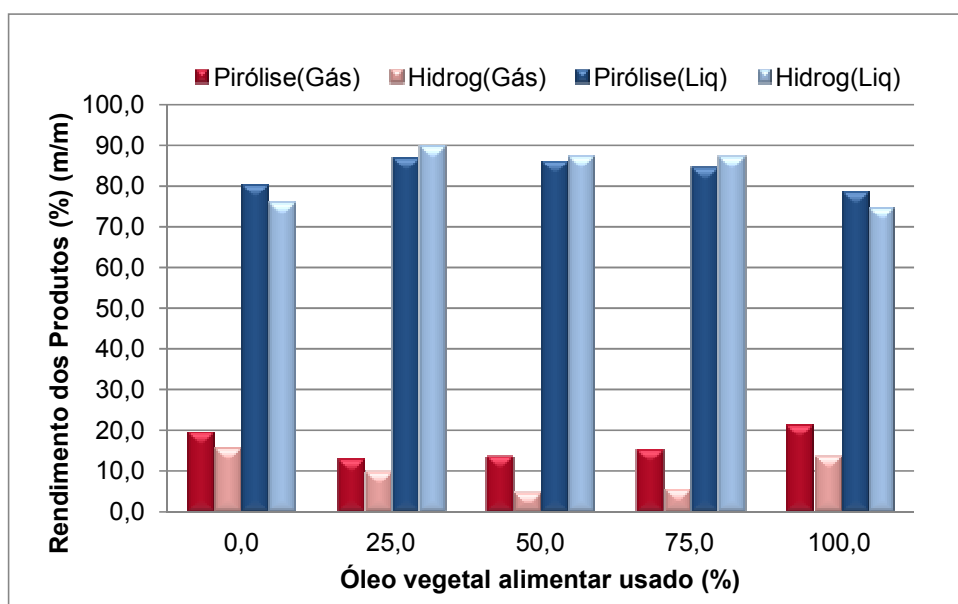


Figura 8.3 - Efeito da mistura de óleo de bagaço de azeitona bruto e óleo alimentar usado no rendimento dos produtos. Condições constantes de Hidrogenação: temperatura 400°C; 60 min. tempo de reacção; pressão inicial 160 psi. Condições constantes de pirólise: temperatura 400°C; 30 min. tempo de reacção; pressão inicial 50 psi.

Como é possível observar na figura 8.3, verifica-se que na etapa de hidrogenação se obtiveram menores rendimentos de produtos gasosos para qualquer dos materiais de partida. Este comportamento como já foi referido é expectável dado que as reacções de desoxigenação descarboxilação e descarbonilação devem acontecer em alguma extensão durante a pirólise.

Posteriormente este gás é removido e o bio-óleo que é sujeito a hidrogenação deve conter bastante menos oxigénio, do que os óleos vegetais originais pelo que ocorrem nesta etapa mais reacções de quebra das cadeias longas de hidrocarbonetos, e menos reacções de descarboxilação. Por outro lado a presença do hidrogénio favorece a formação de gases e líquidos menos oxigenados e de menores massas moleculares, pois este gás reage com produtos intermédios, estabilizando-os. Este efeito de aumento de reacções de hidrogenação e *hydrocracking* por introdução de hidrogénio no meio reaccional tem sido referido por outros autores (Choudhary, *et al.*, 2011), como um factor de estabilização dos produtos líquidos em processos termoquímicos.

Já no caso dos produtos líquidos, verifica-se um aumento de rendimento da hidrogenação relativamente à pirólise, apenas nos ensaios iniciados com misturas de óleos vegetais, ocorrendo o oposto nos ensaios iniciados com 100% de cada um dos óleos vegetais. Este comportamento parece indicar que ocorre a formação de espécies mistas, com componentes de ambos os óleos vegetais pois verifica-se um aumento do rendimento de líquidos nos ensaios com materiais de partida mistos e a presença de hidrogénio parece contribuir para estabilizar esses produtos, aumentando portanto o respectivo rendimento.

Fazendo uma análise global, verifica-se que as duas misturas que apresentam maior rendimento de gases são as mesmas tanto na pirólise como na hidrogenação, isto é, são os ensaios de conversão térmica de cada um dos óleos, de forma isolada.

Quanto aos produtos líquidos, obtêm-se maiores rendimentos quando se usam misturas dos dois óleos, concluindo-se que a junção dos dois óleos favorece a produção de líquidos tanto em pirólise como em hidrogenação.

8.2.3. Comparação entre a pirólise e o processo global

Se quisermos comparar os rendimentos de pirólise e hidrogenação numa base comum (massa de óleo vegetal) deveremos considerar o rendimento final de gases e de líquidos após a hidrogenação como um rendimento global das duas etapas de conversão termoquímica. Assim, calcularam-se os rendimentos do processo global (pirólise + hidrogenação) como a razão mássica dos produtos obtidos nessa etapa e dos óleos iniciais introduzidos no reactor expressa em percentagem (Figura 8.4).

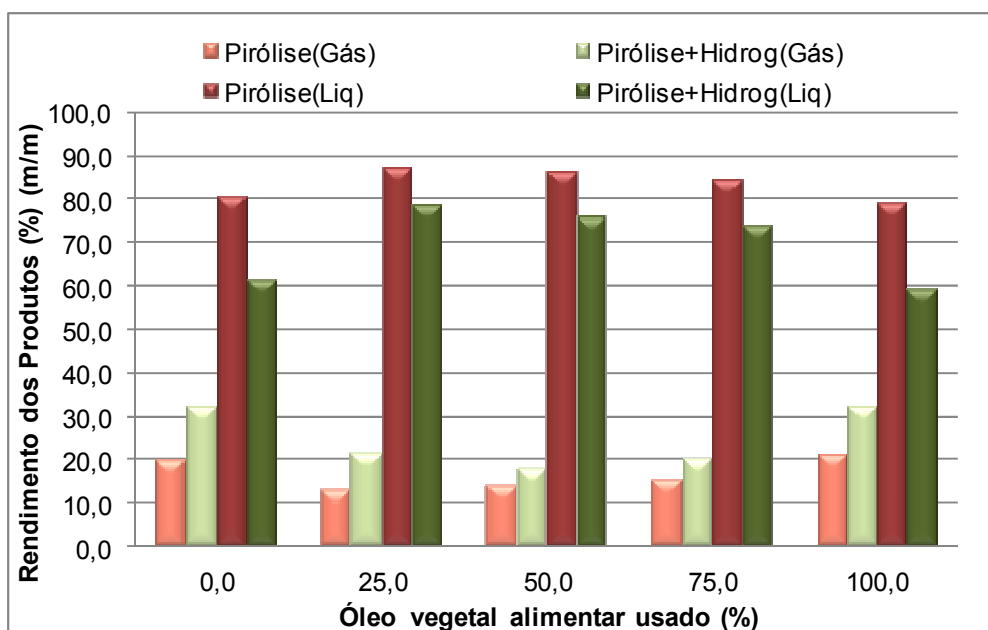


Figura 8.4 - Efeito da mistura de óleo de bagaço de azeitona bruto e óleo alimentar usado no rendimento dos produtos. Condições constantes de Hidrogenação: temperatura 400°C; 60 min. tempo de reacção; pressão inicial 160 psi. Condições constantes de pirólise: temperatura 400°C; 30 min. tempo de reacção; pressão inicial 50 psi.

Nas Figuras 8.1, 8.2 e 8.3, o rendimento de produtos líquidos e gasosos da hidrogenação é referente à massa de bio-óleo de pirólise que foi hidrogenado enquanto o rendimento destes produtos na operação de pirólise é relativo à massa de óleos vegetais introduzida no reactor. Este tipo de análise permite avaliar o rendimento real de gases e de líquidos relativamente à matéria-prima inicial, pelo que é possível efectuar um balanço material do processo global.

Ao efectuar este tipo de comparação é possível observar algumas tendências que não eram tão evidentes nas avaliações independentes de pirólise e de hidrogenação, nomeadamente verifica-se que a etapa global (pirólise+hidrogenação) se traduziu num aumento generalizado do rendimento de gases e numa diminuição também generalizada do rendimento de líquidos, independentemente da composição dos materiais de partida.

As diferenças nos rendimentos entre pirólise, e pirólise mais hidrogenação são da ordem dos 10% para a conversão de misturas de óleos e da ordem de 20% no caso da conversão dos óleos isoladamente. Um comportamento inverso regista-se no caso dos produtos gasosos, mas com diferenças entre 5% e 10% entre as duas etapas.

8.3. ANÁLISE DOS PRODUTOS GASOSOS

8.3.1. Massa volúmica dos produtos gasosos

Na Tabela 8.3, estão identificadas as massas volúmicas dos produtos gasosos obtidos em cada ensaio experimental.

No caso dos ensaios de pirólise, observam-se valores de massa volúmica para os produtos gasosos, superiores ao dobro dos valores obtidos nos ensaios de hidrogenação.

Tabela 8.3 – Massas volúmicas dos produtos gasosos obtidas em todos os ensaios realizados

Processo	Condições	Ensaio	Quantidade relativa de óleo alimentar usado (%) (m/m)	Massa Volúmica (kg/m³)
Pirólise da mistura de óleos vegetais	Atmosfera N2 90,3 +/- 1 mL de óleo 30 Minutos 50 psi 400°C	E1	50	1,25
		E3	0	1,22
		E5	100	1,33
		E7	75	1,43
		E9	25	1,29
Hidrogenação do bio-óleo da pirólise	Atmosfera H2 42,7 +/- 3 mL de bio-óleo 60 Minutos 160 psi 400°C	E2	50	0,52
		E4	0	0,51
		E6	100	0,56
		E8	75	0,34
		E10	25	0,45

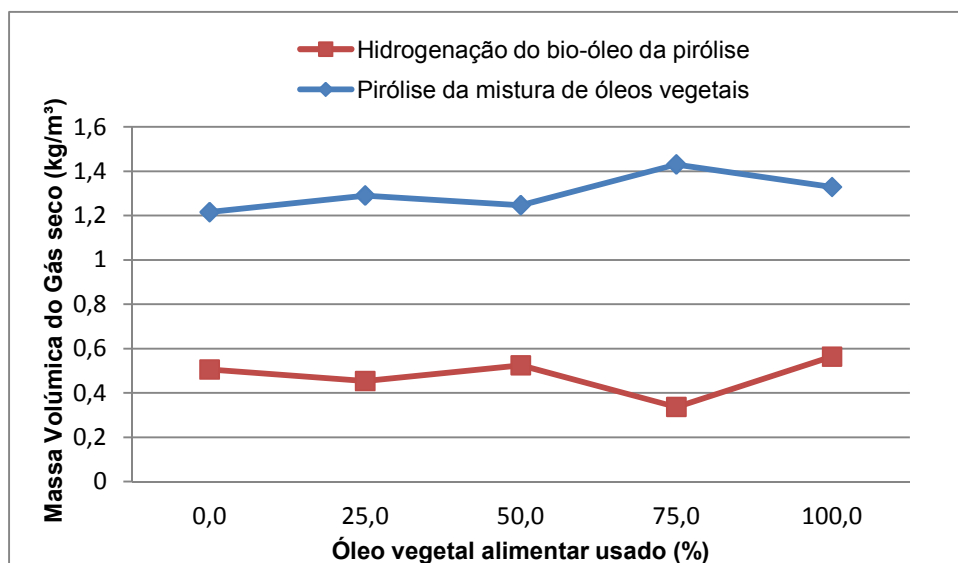


Figura 8.5 – Variação da massa volúmica dos produtos gasosos em cada ensaio realizado, consoante o processo realizado e a mistura de óleos vegetais.

A massa volúmica depende da temperatura e também da pressão. Os gases são extremamente compressíveis e, por isso, dependendo da pressão a que um gás se encontra, a mesma massa de gás pode ocupar diferentes volumes e, consequentemente, apresentar diferentes massas volúmicas.

Neste caso, verifica-se que resultaram gases do ensaio de hidrogenação com uma massa volúmica bastante baixa, e isto deve-se ao facto da massa volúmica do H_2 ser também reduzida. A massa volúmica do N_2 não é tao baixa na mesma fórmula. Assim sendo, da hidrogenação resulta hidrogénio em grandes percentagens e o valor da sua massa volúmica é de 0,0898 e na pirólise verifica-se uma grande percentagem de azoto, com valor de massa volúmica correspondente 1,251, mais do dobro da massa volúmica do hidrogénio, resultando desta forma o perfil que se encontra na Figura 8.5.

Há novamente uma certa coerência entre os resultados obtidos relativamente aos rendimentos dos produtos gasosos e à massa volúmica dos mesmos, nas duas fases do ensaio. Verifica-se que se forma um gás de maior massa volúmica na fase de pirólise, mais uma vez devido às reacções de descarbonilação e descarboxilação, promovidas pelo processo.

8.3.2. Análise da composição dos produtos gasosos por cromatografia gasosa (GC)

Foram realizadas análises dos produtos gasosos através da técnica de cromatografia gasosa (GC), de forma a conseguir determinar para cada ensaio, a composição em hidrocarbonetos, monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO_2), hidrogénio (H_2) e azoto (N_2).

Através da análise em GC foi quantificada a percentagem relativa de hidrogénio ainda existente nos produtos gasosos e assim, juntamente com a massa de hidrogénio inicial calculou-se a massa consumida deste gás durante os ensaios de hidrogenação. A massa de hidrogénio inicial determinou-

se estabelecendo uma relação de proporcionalidade directa com os resultados obtidos no trabalho feito anteriormente a este, onde foi usada a mesma instalação experimental. (Telles Varela, 2012).

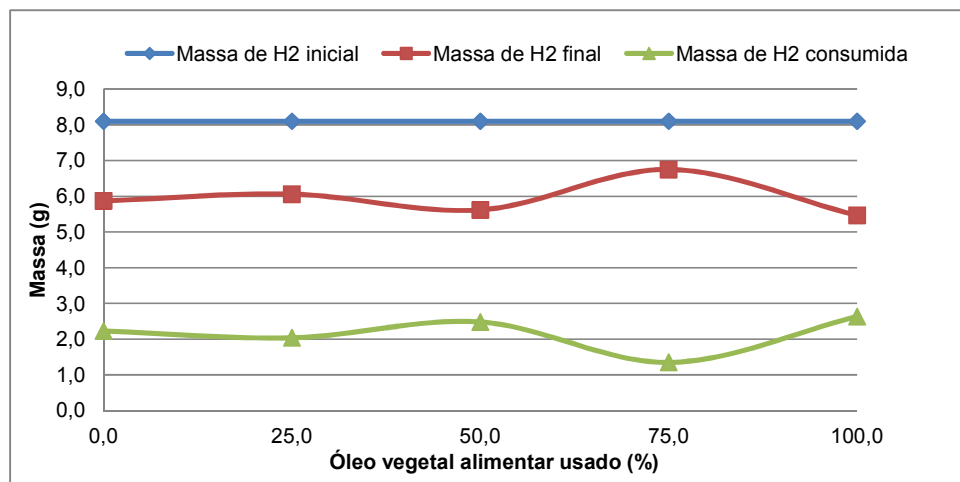


Figura 8.6 – Consumo de hidrogénio em cada ensaio de hidrogenação do bio-óleo da pirólise

Através destas análises em GC verificou-se que a composição destes gases é semelhante em todos os ensaios experimentais realizados, sendo os produtos gasosos constituídos essencialmente por monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂) e por um conjunto de hidrocarbonetos gasosos com um número de átomos de carbono que variam entre C₁ e C₄, ocorrendo somente variações nas percentagens relativas de cada um destes compostos.

Verificou-se também que o hidrocarboneto gasoso que se formou em maior quantidade em todos os ensaios foi o metano (CH₄), tanto na hidrogenação como na pirólise, sendo que foram identificadas menores percentagens relativas de outros hidrocarbonetos como etileno (C₂H₄), etano (C₂H₆), propeno (C₃H₆), propano (C₃H₈), butano (C₄H₁₀) e *cis*-2-buteno (C₄H₈), que por esse motivo foram graficamente representados no seu conjunto por C₂-C₄, referindo-se ao número de átomos de carbono que os diferentes hidrocarbonetos apresentam.

Não sendo relevantes na comparação do efeito das diferentes misturas de óleos vegetais, o hidrogénio (H₂), usado nos ensaios de hidrogenação e o azoto (N₂), usado nos ensaios de pirólise, não foram representados nos gráficos seguintes, embora tenham sido quantificados e considerados no estudo, tendo apresentado as maiores percentagens relativas dos produtos gasosos, como esperado, pois foram introduzidos em excesso nas reacções.

8.3.2.1. Efeito das condições de conversão termoquímica

É de salientar que no estudo do efeito das condições de conversão termoquímica, representado na Figura 8.7, estão representadas médias das percentagens de compostos produzidos, correspondentes aos cinco ensaios efectuados, em cada uma das etapas de conversão.

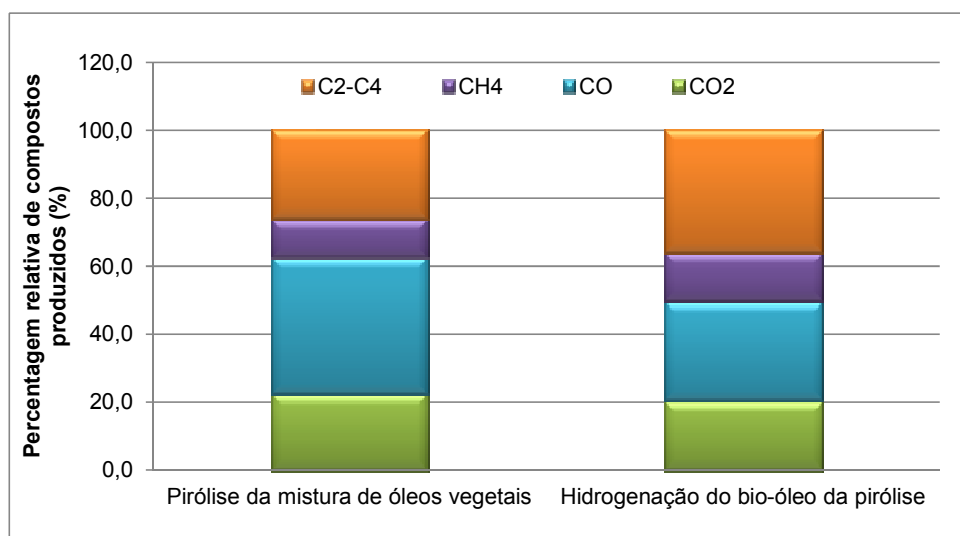


Figura 8.7 – Efeito das condições de conversão termoquímica na composição dos produtos gasosos. Condições de hidrogenação: temperatura 400°C; 60 min. tempo de reacção; pressão inicial 160 psi. Condições de pirólise: temperatura 400°C; 30 min. tempo de reacção; pressão inicial 50 psi.

No estudo das condições de conversão termoquímica, verifica-se pela observação da Figura 8.7, que houve um aumento da percentagem relativa de hidrocarbonetos, quando foi utilizado o hidrogénio (H_2) como atmosfera de reacção, embora a percentagem relativa de CO e CO_2 seja ligeiramente inferior nesta atmosfera de reacção.

Verifica-se uma maior percentagem de hidrocarbonetos lineares e metano na etapa de hidrogenação, porque há hidrogénio disponível para se darem as reacções, estabilizando-se os radicais inicialmente formados pela quebra de ligações e porque parte do oxigénio já foi removido do meio reacção na etapa de pirólise, verificando-se que apenas 50% do gás contém moléculas oxigenadas.

Mais concretamente, no caso da pirólise, mais de 60% dos gás é composto por moléculas oxigenadas, confirmando que neste caso são favorecidas reacções de desoxigenação, nomeadamente reacções de descarboxilação, no caso da formação de CO_2 e reacções de descarbonilação, no caso da formação de CO (Lestari, *et al.*, 2009). Esta relação foi também verificada por (Telles Varela, 2012).

Assim, é possível afirmar que em ambas as fases dos ensaios, 80% do gás obtido é rico em espécies combustíveis, isto é, em monóxido de carbono (CO) e no conjunto de hidrocarbonetos existentes, que lhe conferem um poder calorífico interessante.

8.3.2.2. Efeito das misturas de óleos vegetais

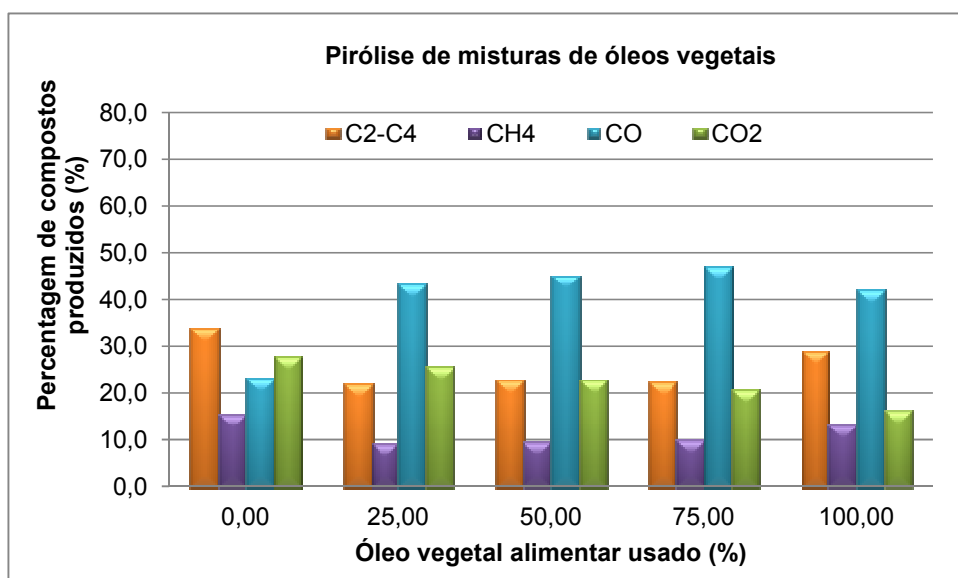


Figura 8.8- Efeito da mistura de óleo de bagaço de azeitona bruto e óleo alimentar usado na composição dos produtos gasosos. Condições constantes de pirólise: temperatura 400°C; 30 min. tempo de reacção; pressão inicial 50 psi.

Relativamente aos ensaios de pirólise, observando a Figura 8.8 é possível verificar que existe uma diminuição na formação de hidrocarbonetos (CH_4 e $\text{C}_2\text{-C}_4$) nos ensaios onde existem misturas dos dois óleos. Em relação à formação de CO_2 , esta diminui com o aumento da proporção de óleo vegetal alimentar usado na mistura e a formação de CO aumenta com o uso do óleo alimentar usado, só até 75%, verificando-se uma predominância deste gás relativamente ao CO_2 .

Por observação da Figura 8.8 percebe-se que à medida que se aumenta a percentagem de óleo alimentar usado na mistura de óleos, há sempre uma descida na percentagem de CO_2 à medida que há um aumento na percentagem de CO, isto é, na realidade, a percentagem total dos dois gases é em todos os ensaios relativamente semelhante, acabando o aumento da quantidade de um dos gases compensar a descida da quantidade do outro gás, presente nos produtos gasosos.

Verifica-se também que a percentagem de compostos formados nas três misturas de óleos, apresenta resultados muito semelhantes entre si e se assemelha aos valores em percentagem dos compostos produzidos no ensaio com 100% de óleo alimentar usado, sem qualquer mistura.

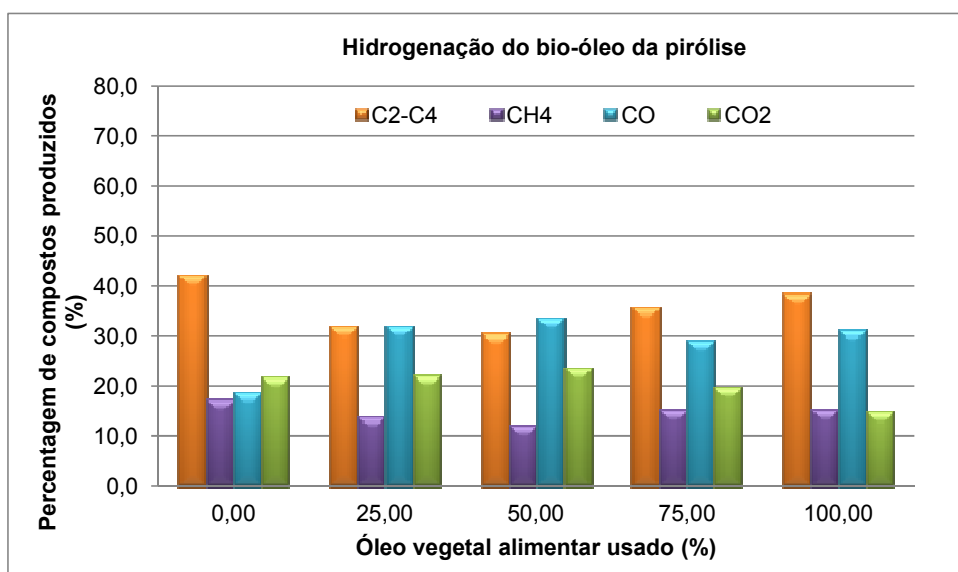


Figura 8.9- Efeito da mistura de óleo de bagaço de azeitona bruto e óleo alimentar usado na composição dos produtos gasosos. Condições constantes de hidrogenação: temperatura 400°C; 60 min. tempo de reacção; pressão inicial 160 psi.

No caso dos ensaios de hidrogenação (Figura 8.9), verifica-se uma diferença significativa entre o ensaio correspondente a 100% de óleo de bagaço de azeitona e todos os outros ensaios. Este distingue-se pelo facto de ter a maior percentagem de hidrocarbonetos formados (CH_4 e $\text{C}_2\text{-C}_4$) e a menor percentagem de CO produzido. Isto pode dever-se a uma estabilização das espécies gasosas de hidrocarbonetos, devido ao hidrogénio presente na reacção que reage com as moléculas mais estáveis, resultando em hidrocarbonetos como etileno (C_2H_4), etano (C_2H_6), propeno (C_3H_6), propano (C_3H_8), butano (C_4H_{10}) e *cis*-2-buteno (C_4H_8).

Na presença de hidrogénio há também maior formação de metano (CH_4). Este acréscimo em relação aos outros hidrocarbonetos pode indicar que a presença de H_2 favoreceu a formação e estabilização de radicais metilo.

Há também indícios de que quanto maior é a percentagem de óleo alimentar usado na mistura, mais favorecidas são as reacções de desoxigenação por descarbonilação, até 50%, por comparação com reacções de desoxigenação por descarboxilação.

8.4. ANÁLISE DOS PRODUTOS LÍQUIDOS

8.4.1. Rendimentos de destilação

Os produtos líquidos de pirólise e hidrogenação foram destilados de forma a obter as duas fracções de líquidos destiláveis e eventualmente um resíduo não volátil.

As fracções destiladas são isoladas entre 25-150°C, à pressão atmosférica e entre os 150-309°C, a pressão reduzida, recuperando desta forma todos os produtos convertidos. Estas gamas de temperaturas de destilação foram estabelecidas de acordo com os pontos de ebulição na gama da gasolina mineral (40-200°C) e na gama do diesel mineral (180-360°C), de forma a ser possível uma comparação aproximada a estes combustíveis, sendo o objectivo principal do trabalho, o estudo da produção de biocombustíveis líquidos alternativos para o sector dos transportes.

A fracção não destilada corresponde a óleo que não foi convertido ou produtos de pirólise e/ou hidrogenação que pelo seu elevado peso molecular ou polaridade não são voláteis. Assim o rendimento global de destilação pode ser interpretado como um rendimento global de conversão dos óleos em biocombustíveis líquidos.

Por outro lado, o fraccionamento dos bio-líquidos em fracções de maior ou menor volatilidade permite efectuar mais eficazmente a sua análise por cromatografia gasosa, para determinação do perfil de pontos de ebulição dos seus componentes, por comparação com padrões de hidrocarbonetos.

A Figura 8.10 corresponde a uma fotografia representativa do óleo de bagaço de azeitona bruto inicialmente, e a uma amostra da fracção pesada e da fracção leve obtidas após destilação fraccionada do produto liquido bruto de um ensaio experimental.

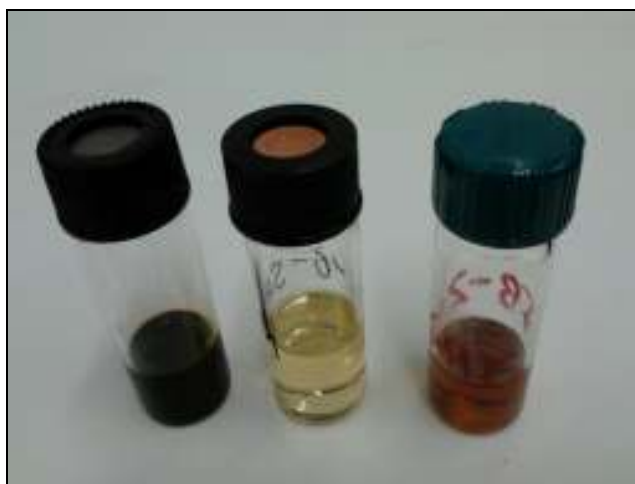


Figura 8.10 – Óleo de bagaço de azeitona bruto e exemplos das fracções leve e pesada, após destilação fraccionada, respectivamente.

Através das equações (7.4) e (7.5), calcularam-se os rendimentos das fracções de destilação de cada ensaio e realizou-se uma análise comparativa do efeito das diferentes condições experimentais estudadas, apresentada de seguida.

8.4.1.1. Efeito das condições de conversão termoquímica

É de salientar que no estudo do efeito das condições de conversão termoquímica, representado na Figura 8.11, estão representadas médias dos rendimentos de destilação para as duas fracções destiladas, para os vários ensaios realizados, bem como o correspondente desvião padrão.

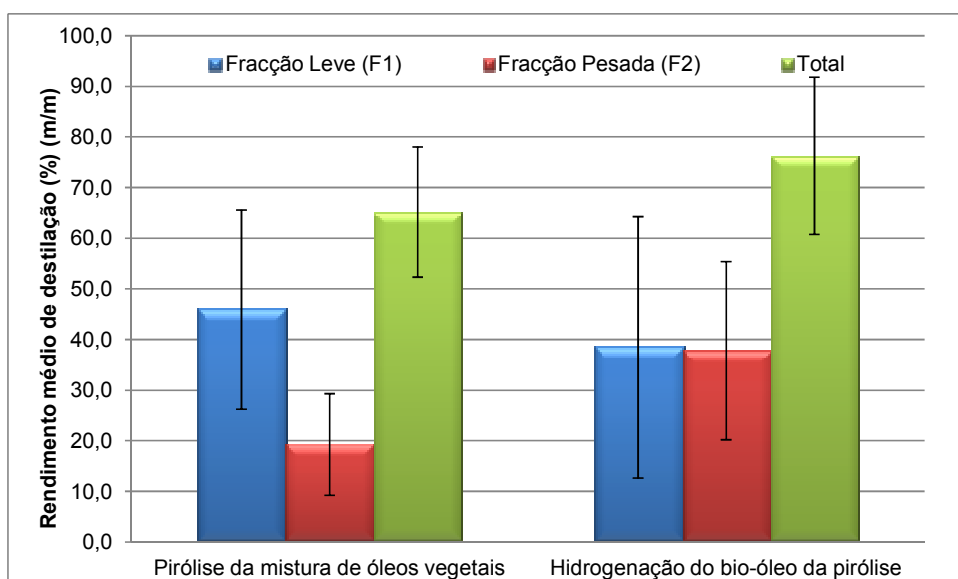


Figura 8.11– Efeito das condições de conversão termoquímica nos rendimentos de destilação. Condições de hidrogenação: temperatura 400°C; 60 min. tempo de reacção; pressão inicial 160 psi. Condições de pirólise: temperatura 400°C; 30 min. tempo de reacção; pressão inicial 50 psi.

Através da Figura 8.11 constata-se que na etapa de hidrogenação ocorreu um aumento do rendimento total de destilação como resultado de um aumento significativo do rendimento da fracção pesada (F2), comparativamente às condições de pirólise. Este efeito corresponde portanto a uma maior estabilização de componentes de maior massa molecular em condições de hidrogenação. Embora não se verifique uma redução no rendimento da fracção leve (F1), o rendimento da fracção pesada (F2) aumentou quase 20%, o que compensou a redução da fracção leve e assegurou um aumento do rendimento total da destilação.

8.4.1.2. Efeito das misturas de óleos vegetais

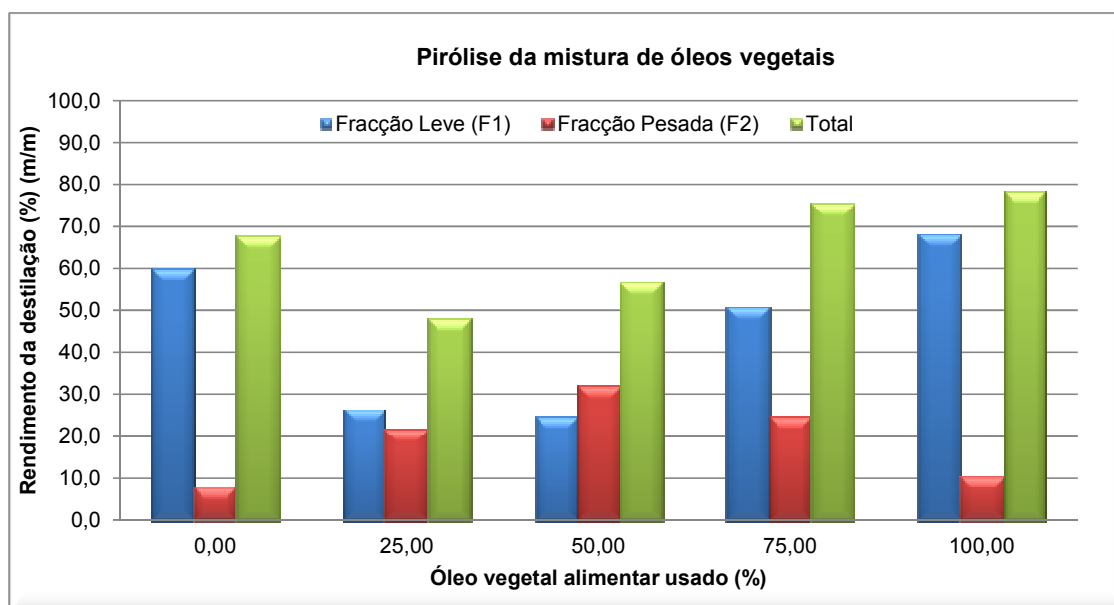


Figura 8.12- Efeito da mistura de óleo de bagaço de azeitona bruto e óleo alimentar usado nos rendimentos de destilação. Condições constantes de pirólise: temperatura 400°C; 30 min. tempo de reacção; pressão inicial 50 psi.

Relativamente à Figura 8.12, verifica-se que incorporação de óleo alimentar usado provoca uma redução do rendimento total de líquidos destiláveis que é máxima para uma incorporação de 25% de OAU. No entanto, há medida que se aumenta a percentagem de óleo alimentar usado, aumenta simultaneamente o rendimento total de líquidos destiláveis e o rendimento da fracção leve (F1) atingindo um valor máximo no ensaio com 100% de óleo alimentar usado.

Quanto ao rendimento da fracção mais pesada, F2, este é menor quando se utilizam os óleos isoladamente (tanto o óleo de bagaço de azeitona como o óleo alimentar usado) e atinge um valor máximo quando se utiliza a mistura com 50% de ambos os óleos.

Deve-se referir que qualquer das misturas de óleos apresenta rendimentos de destilação da fracção pesada substancialmente superiores aos registados para qualquer dos óleos separadamente, o que parece indicar a formação de produtos mistos que apresentam um peso molecular baixo a médio situando-se em gamas de números de carbonos entre 7 a 16, o que é interessante na perspectiva de utilização destes bio-óleos como combustíveis.

Quando se utilizam os óleos isoladamente parecem formar-se maiores quantidades de produtos com números de carbono inferiores a 7 e produtos gasosos e também produtos com número de carbonos superiores a 17, o que parece indicar que ocorreu uma desoxigenação e clivagem térmica inicial, dando origem a produtos muito voláteis, mas que a conversão termoquímica dos óleos isolados não foi muito extensa nas condições testadas, retendo muitos componentes de peso molecular elevado.

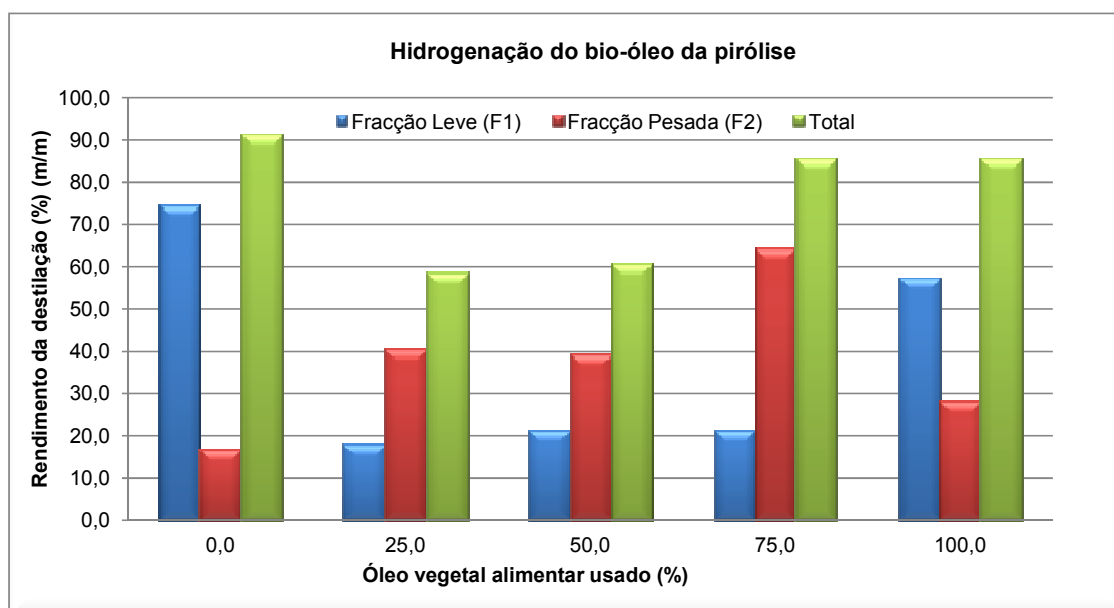


Figura 8.13- Efeito da mistura de óleo de bagaço de azeitona bruto e óleo alimentar usado nos rendimentos de destilação. Condições constantes de hidrogenação: temperatura 400°C; 60 min. tempo de reacção; pressão inicial 160 psi.

Quando se analisa em detalhe a composição das duas fracções de destilação, há que ter em conta que não foi efectuada a hidrogenação das misturas originais de óleos vegetais mas sim dos bio-óleos resultantes da sua pirólise, ou seja a composição de partida é variável.

O rendimento de ambas as fracções é de forma geral maior no caso da hidrogenação (Figura 8.13), comparativamente com a etapa realizada anteriormente, que se traduz num rendimento global de destilação dos bio-óleos hidrogenados superior ao obtido na etapa de pirólise, indicando que a hidrogenação contribuiu para aumentar a conversão dos óleos vegetais em produtos líquidos voláteis. Na fase de hidrogenação, o menor rendimento da fracção pesada (F2) correspondeu ao ensaio com 100% de óleo de bagaço de azeitona, óleo este que, por outro lado, apresenta também nesta etapa, o maior rendimento da fracção leve (F1).

Fazendo uma análise geral entre os dois processos realizados, verifica-se que os rendimentos totais de destilação são superiores no caso da hidrogenação, quase sempre superiores a 80%, ao contrário da pirólise, onde os rendimentos totais nunca ultrapassam este valor. A influência da incorporação de óleo alimentar usado no rendimento global de destilação dos bio-óleos hidrogenados foi idêntica à observada no rendimento de destilação dos produtos de pirólise.

De seguida (Figuras 8.14 e 8.15) é feito também o estudo das misturas de óleos nos rendimentos de destilação de ambas as fases, mas comparando o seu efeito em cada etapa realizada na conversão termoquímica, que confirmam os resultados obtidos anteriormente.

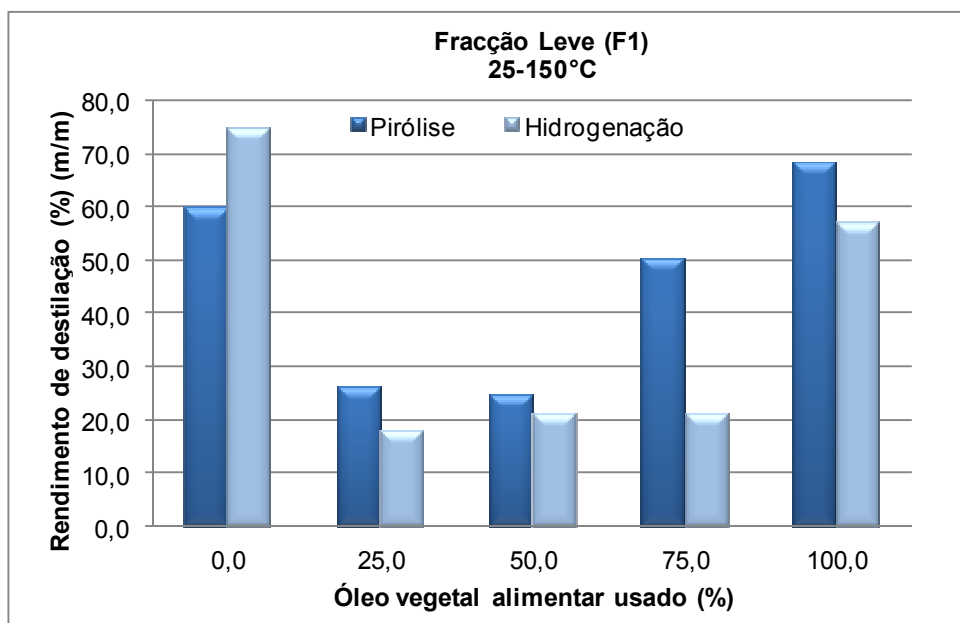


Figura 8.14 - Efeito da mistura de óleo de bagaço de azeitona bruto e óleo alimentar usado nos rendimentos de destilação da fracção leve (F1), com pontos de ebulição entre os 25-150°C. Condições de hidrogenação: Temperatura 400°C; 60 min. tempo de reacção; pressão inicial 160 psi. Condições de pirólise: temperatura 400°C; 30 min. tempo de reacção; pressão inicial 50 psi.

As misturas de óleos não favorecem a obtenção de uma fracção leve maioritariamente, embora no caso da mistura com 75% de OAU, a etapa de pirólise apresente rendimentos superiores às outras misturas.

Assim, confirma-se a vantagem de usar os óleos em separado para obter a primeira fracção de destilação em maior quantidade, verificando-se, curiosamente resultados apostos no caso da comparação entre as duas etapas, pois quando se usa óleo de bagaço de azeitona bruto na sua totalidade, a hidrogenação potencia o rendimento da fracção mais leve, sendo este o único ensaio em que isto acontece. Quanto ao uso de OAU em percentagem total, é na pirólise que há o maior rendimento desta fracção.

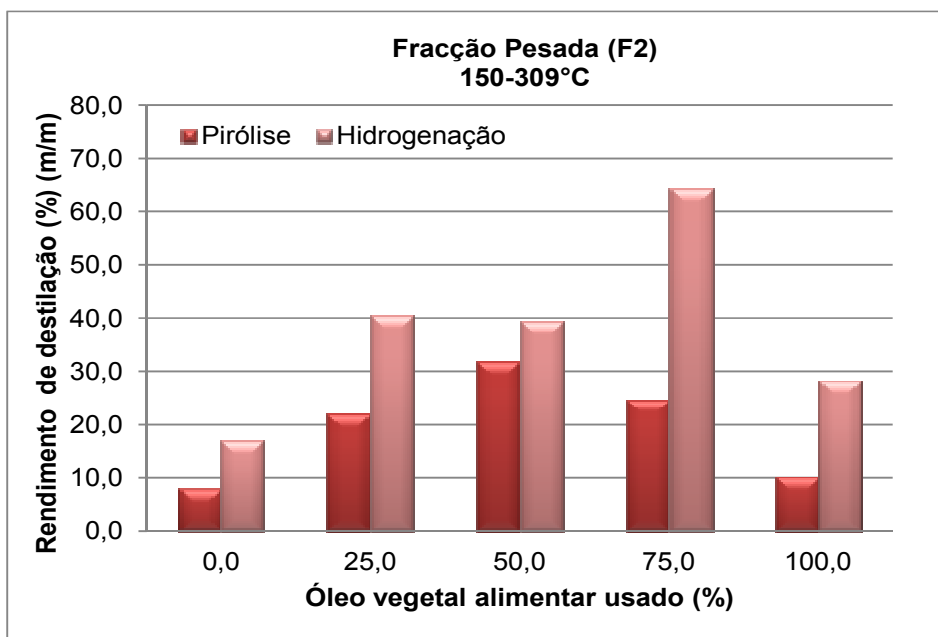


Figura 8.15- Efeito da mistura de óleo de bagaço de azeitona bruto e óleo alimentar usado nos rendimentos de destilação da fracção pesada (F2), com pontos de ebulição entre os 150-309°C. Condições de hidrogenação: temperatura 400°C; 60 min. tempo de reacção; pressão inicial 160 psi. Condições de pirólise: temperatura 400°C; 30 min. tempo de reacção; pressão inicial 50 psi.

Relativamente à pirólise, nesta etapa a fracção pesada destilada apresenta o seu rendimento máximo na mistura com 50% de ambos os óleos.

Na hidrogenação há um aumento verificado no rendimento de destilação da fracção pesada, sendo notoriamente maior nas misturas de óleos, como tem sido verificado até aqui. Isto pode dever-se à decomposição de moléculas da fracção residual por reacções de *hydrocracking* e de desoxigenação promovidas pela presença de hidrogénio no meio reaccional (Choudary, *et al*, 2011).

Em suma, nesta etapa as misturas com 25 e 50% de óleo vegetal alimentar usado apresentam rendimentos semelhantes, mas o aspecto curioso é o facto da mistura com 75% de OAU apresentar rendimentos superiores aos anteriores, principalmente em comparação com o ensaio com 100% de OAU. Assim, no caso de se querer maximizar a fracção pesada, proceder ao processo total de hidrotratamento é favorável.

Por fim, optou-se por discutir os mesmos resultados, em relação ao efeito que as misturas têm em todo o processo, conseguindo discutir desta forma qual a razão mássica entre as duas fracções destiladas (Figura 8.16).

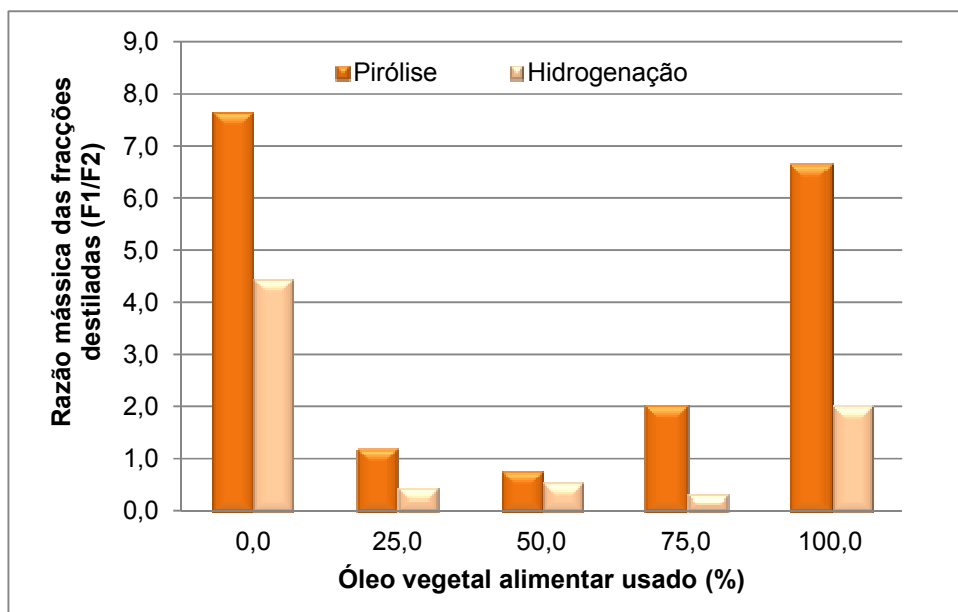


Figura 8.16- Efeito da mistura de óleo de bagaço de azeitona bruto e óleo alimentar usado nos rendimentos de destilação, com pontos de ebulição entre os 150-309°C, relativamente à razão mássica entre as duas fracções (F1/F2). Condições de hidrogenação: temperatura 400°C; 60 min. tempo de reacção; pressão inicial 160 psi. Condições de pirólise: temperatura 400°C; 30 min. tempo de reacção; pressão inicial 50 psi.

Nas misturas obtiveram-se quantidades mais próximas umas das outras em comparação com os ensaios realizados com os óleos isoladamente.

Assim, ao usar misturas de óleos, no caso da etapa de pirólise, temos razões mássicas entre 0 e 2, sendo maioritária a fracção mais leve. Nos ensaios com óleos puros, verificaram-se razões mássicas entre fracções na ordem dos 2 e 7,5, favorecendo a fracção mais leve.

8.4.2. Análise dos produtos líquidos por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (GC-FID)

As fracções destiladas a partir dos produtos líquidos da pirólise ou hidrogenação foram sujeitas a análise por GC-FID de forma a determinar o perfil cromatográfico e estimar a volatilidade dos componentes destas fases, por comparação com padrões de hidrocarbonetos lineares.

Assim, uma série de hidrocarbonetos lineares (C_6 a C_{17}) foi analisada nas mesmas condições que as fracções destiladas e os seus tempos de retenção foram determinados por observação dos correspondentes cromatogramas (Tabela 8.4).

O tempo de retenção do nonano foi estimado por interpolação dos tempos de retenção do octano e do decano.

Tabela 8.4 – Hidrocarbonetos considerados na análise por GC-FID e respectivos pontos de ebulição e tempos de retenção para cada uma das fracções de destilação.

Hidrocarbonetos	Pontos de ebulição (K) **	Tempos de retenção (minutos)	
		Fracção Leve (F1)	Fracção Pesada (F2)
Hexano (C ₆ H ₁₄)	341,9	3,39	2,27
Heptano (C ₇ H ₁₆)	371,5	6,86	3,31
Octano (C ₈ H ₁₈)	398,7	12,38	5,09
Nonano (C ₉ H ₂₀)	423,8	18,47*	7,02*
Decano (C ₁₀ H ₂₂)	447,2	24,56	8,94
Undecano (C ₁₁ H ₂₄)	468,0	29,02	10,75
Dodecano (C ₁₂ H ₂₆)	489,0	31,15	12,44
Tridecano (C ₁₃ H ₂₈)	507,0	32,68	14,03
Tetradecano (C ₁₄ H ₃₀)	523,0	33,86	15,51
Pentadecano (C ₁₅ H ₃₂)	540,0	34,75	16,90
Hexadecano (C ₁₆ H ₃₄)	554,0	35,53	18,21
Heptadecano (C ₁₇ H ₃₆)	575,0	36,35	19,48

*Calculados por estimativa

** (Fonte: NIST, 2013)

Estes tempos de retenção dos hidrocarbonetos individuais foram utilizados para definir intervalos de tempo de retenção nos quais se pode dividir todo o cromatograma. Efectuaram-se então os somatórios das áreas dos picos de cada amostra dentro de cada intervalo de tempo de retenção, considerando-se que todos os componentes situados dentro de um determinado intervalo de tempo de retenção, apresentam propriedades físico-químicas análogas às dos hidrocarbonetos, cujos tempos de retenção foram utilizados para definir esse intervalo. A quantificação das percentagens relativas de cada grupo de compostos presentes na amostra permite assim estimar as suas propriedades por comparação com padrões de hidrocarbonetos, um procedimento adaptado do método referido na Norma ASTM D2887 (*ASTM International*, 2000).

De seguida estão representados dois exemplos de análises de cromatogramas por GC-FID, onde se identificam os picos correspondentes à gama de hidrocarbonetos para a fracção leve (F1) (Figura 8.17) e para a fracção pesada (F2) (Figura 8.18).

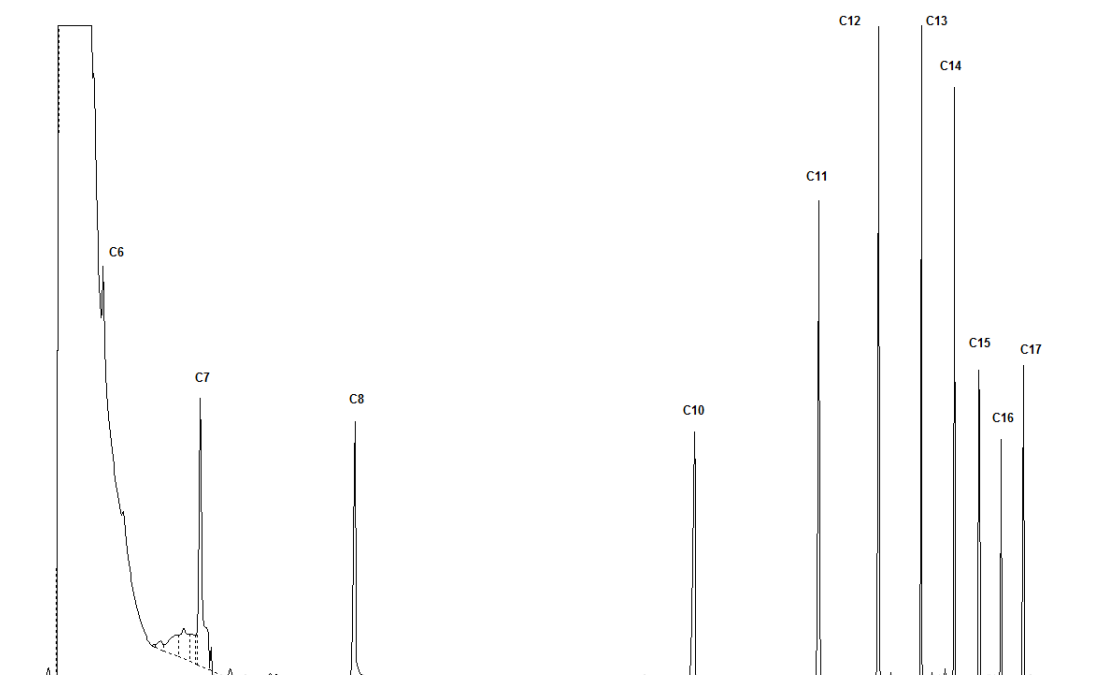


Figura 8.17 – Cromatograma por GC-FID com a representação da gama de hidrocarbonetos (C6-C17) de uma fracção leve padrão (F1) (25°C-150°C).

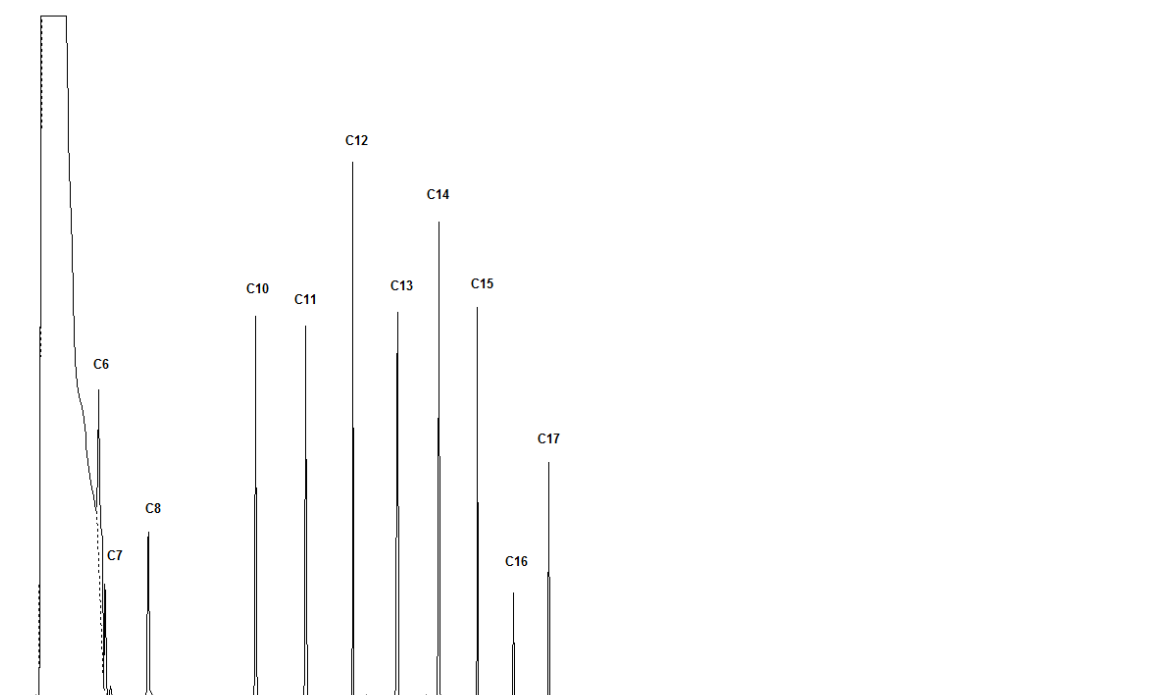


Figura 8.18 – Cromatograma por GC-FID com a representação da gama de hidrocarbonetos (C6-C17) de uma fracção pesada padrão (F2) (150°C-309°C).

8.4.2.1. Efeito das misturas de óleos vegetais

Aplicando este tratamento de resultados, às frações mais leves (F1), destiladas a partir de cada líquido de pirólise obtiveram-se distribuições de concentrações relativas de cada grupo de compostos em função do número de carbonos estimado para esse grupo de compostos (Figura 8.19).

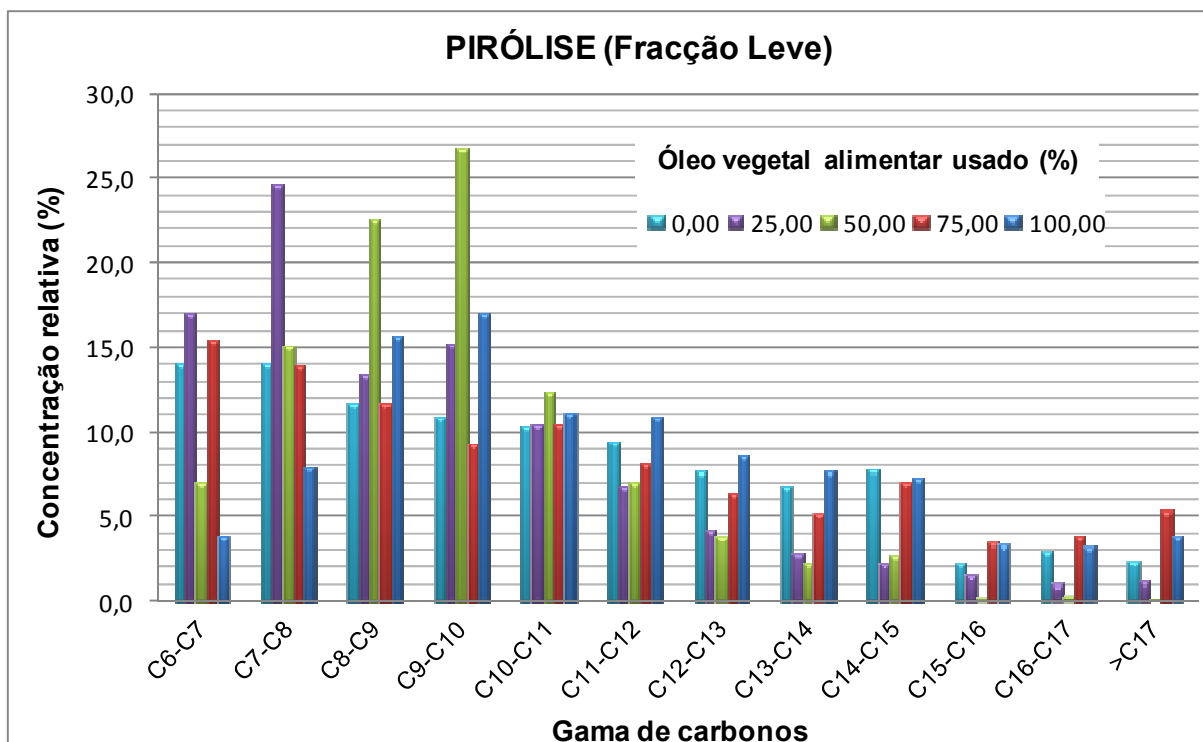


Figura 8.19 - Efeito da mistura de óleo de bagaço de azeitona bruto e óleo alimentar usado na concentração de hidrocarbonetos da amostra, na fracção leve (F1) de destilação. Condições constantes de pirólise: temperatura 400°C; 30 min. tempo de reacção; pressão inicial 50 psi.

Por análise da Figura 8.19, correspondente à primeira etapa da conversão termoquímica verifica-se que as misturas com 25% e 50% de óleo vegetal alimentar usado produzem um bio-óleo com maior quantidade de compostos voláteis e maior concentração de componentes de um determinado número de carbonos. No caso da mistura com 25% de óleo alimentar usado predominam os componentes com números de carbono entre C₆ e C₈, enquanto no caso da mistura com 50% de óleo alimentar usado predominam os componentes com números de carbono entre C₈ e C₁₀. Em ambos os casos os bio-óleos obtidos apresentam teores correspondentes a menos de 5% de hidrocarbonetos, com mais de 12 átomos de carbono. No caso das misturas de 0%, 75% e 100% de óleo vegetal usado, obtiveram-se teores superiores a 5% para os hidrocarbonetos entre C₁₂ e C₁₅, o que se traduz numa menor volatilidade do bio-óleo obtido.

As misturas de 25 e 50% apresentam um maior teor de compostos mais leves (entre C₆ e C₁₀), enquanto que as misturas de 75 e 100% têm um maior teor de compostos mais pesados (de C₁₂ e C₁₇).

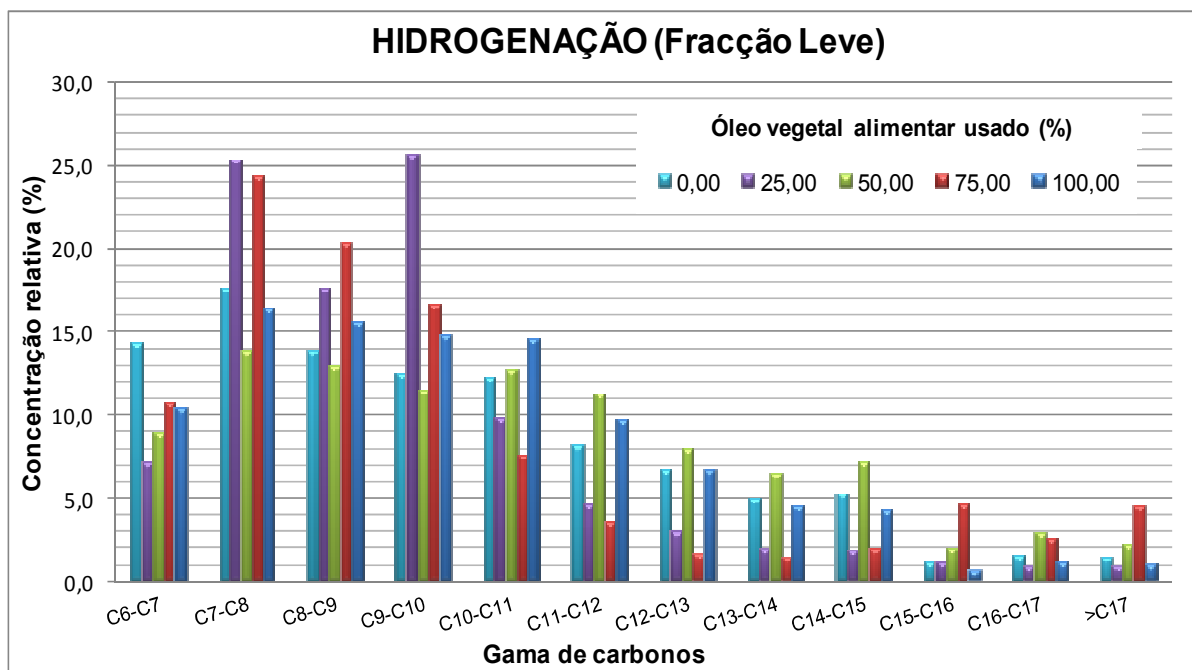


Figura 8.20 - Efeito da mistura de óleo de bagaço de azeitona bruto e óleo alimentar usado na concentração de hidrocarbonetos da amostra, na fracção leve (F1) de destilação. Condições constantes de hidrogenação: temperatura 400°C; 60 min. tempo de reacção; pressão inicial 160 psi.

Os resultados observados na Figura 8.20 é coerente com os anteriormente apresentados para o rendimento de produtos gasosos e rendimento global: obtiveram-se menores rendimentos de gases e maiores rendimentos de líquidos nos ensaios de pirólise de misturas com 25% e 50% de óleo alimentar usado e a análise cromatográfica evidencia a formação nestes ensaios de uma quantidade substancial de produtos tipo hidrocarboneto com números de carbono entre C_6 e C_{10} , que contribuíram para um maior rendimento dos produtos líquidos. Nos restantes ensaios estes produtos sofreram provavelmente clivagens adicionais, atingindo números de carbono inferiores a 5 e contribuindo portanto para um aumento do rendimento de produtos gasosos.

O efeito da hidrogenação nos bio-óleos de pirólise traduziu-se num aumento dos compostos voláteis entre C_7 e C_{10} em todos os ensaios efectuados, com excepção da mistura com 50% de óleo vegetal usado e mais significativamente nas misturas com 25 e 75% de óleo alimentar usado.

No caso da mistura de 50% de óleo alimentar usado observa-se um aumento dos hidrocarbonetos entre C_{11} e C_{15} como resultado da estabilização de compostos com maior massa molecular.

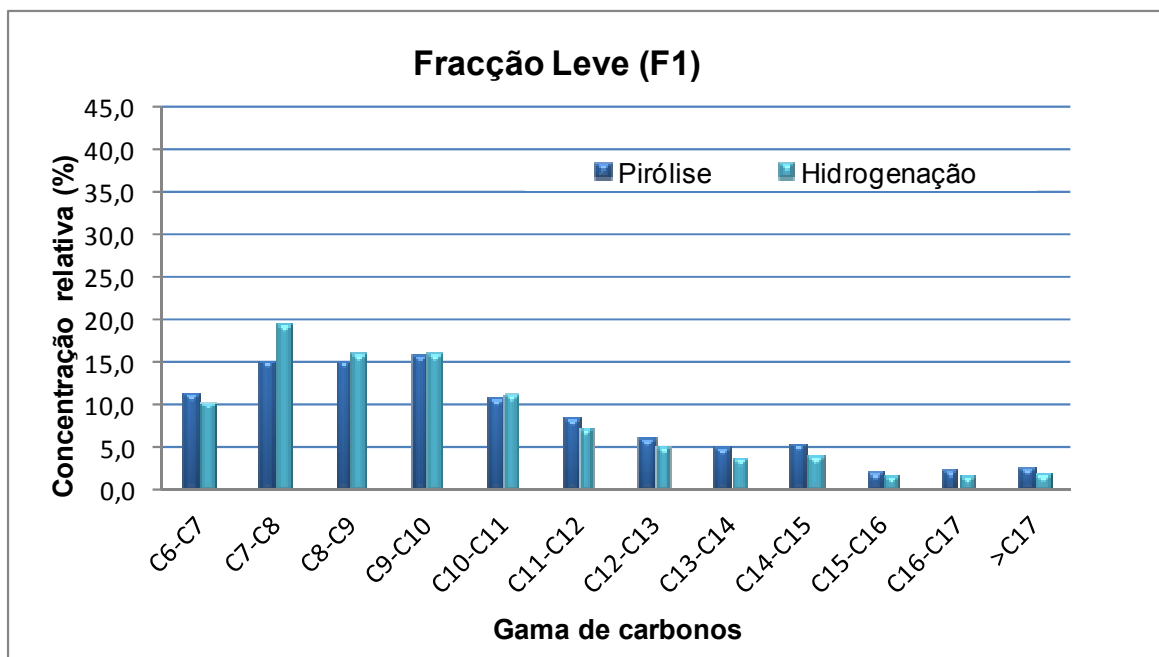


Figura 8.21- Efeito da etapa de pirólise da mistura de óleo de bagaço de azeitona bruto e óleo alimentar usado e da hidrogenação do bió-óleo da pirólise na concentração de hidrocarbonetos da amostra, na fracção leve (F1) de destilação. Condições de hidrogenação: temperatura 400°C; 60 min. tempo de reacção; pressão inicial 160 psi. Condições de pirólise: temperatura 400°C; 30 min. tempo de reacção; pressão inicial 50 psi.

Relativamente à pirólise verifica-se um aumento na produção de compostos com um número de átomos de carbono mais elevado o que confirma o efeito estabilizador do hidrogénio relativamente aos produtos da clivagem térmica, reduzindo portanto a sua conversão em componentes de menor massa molecular.

É de salientar que a Figura 8.21, corresponde às médias das concentrações de hidrocarbonetos que se obtiveram em cada ensaio, para as duas etapas da conversão, no caso da fracção leve de destilação.

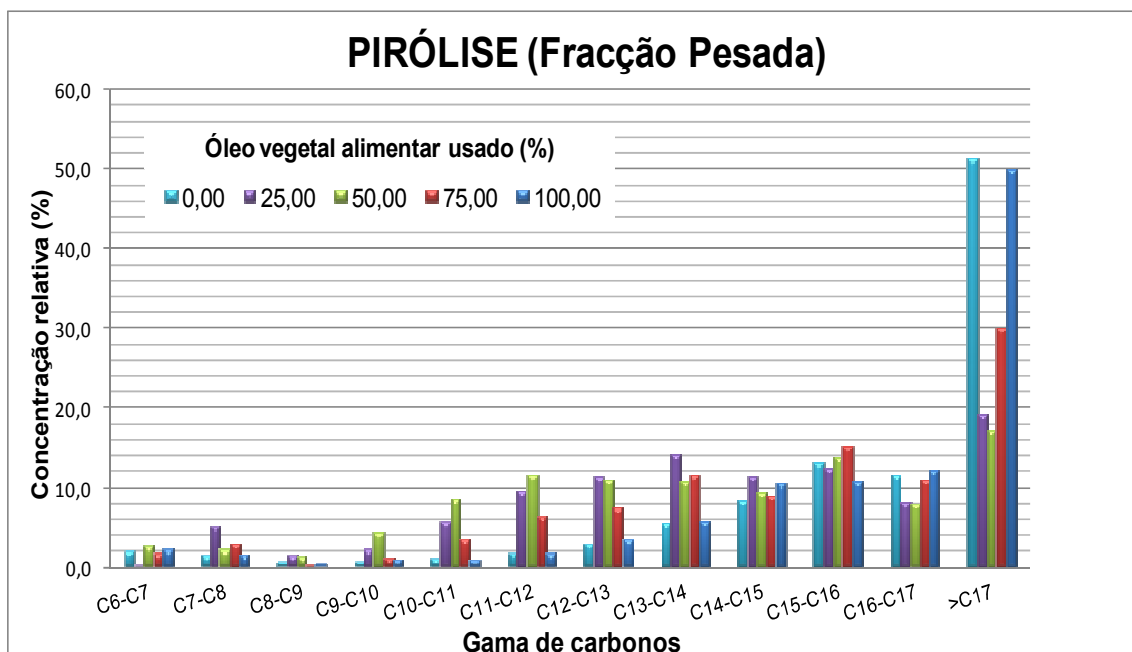


Figura 8.22- Efeito da mistura de óleo de bagaço de azeitona bruto e óleo alimentar usado na concentração de hidrocarbonetos da amostra, na fracção pesada (F2) de destilação. Condições constantes de pirólise: temperatura 400°C; 30 min. tempo de reacção; pressão inicial 50 psi.

Ao efectuar a mesma análise da distribuição das concentrações relativas em função do número de carbono para as fracções pesadas, verifica-se que os ensaios de pirólise (Figura 8.22) de misturas com 25% ou 50% de óleo alimentar usado apresentaram maiores concentrações relativas de componentes com números de carbono entre C_7 e C_{14} e menores quantidades relativas de componentes com número de carbono superior a C_{16} . Os óleos convertidos isoladamente, isto é, correspondentes a 100% de óleo vegetal usado e 100% de óleo de bagaço de azeitona bruto, apresentam cerca de 50% de componentes da fracção pesada com número de carbonos superior a C_{17} o que denota uma conversão incompleta destes óleos, resultante de uma menor clivagem térmica.

Estes resultados parecem indicar que os produtos mistos da pirólise do óleo de bagaço de azeitona e do óleo alimentar usado apresentam menor estabilidade térmica sendo susceptíveis de uma degradação mais extensa, em comparação com os produtos de cada um dos óleos considerados isoladamente.

A degradação do óleo alimentar usado durante o processo de aquecimento durante a sua utilização culinária e que se traduz normalmente num aumento nos índices de acidez e peróxidos não se traduz numa superior conversão termoquímica destes óleo em produtos líquidos de baixo peso molecular.

Quando se misturam os dois óleos obtêm-se menos gases, mais líquidos de peso molecular baixo a moderado e menos líquidos de peso molecular elevado.

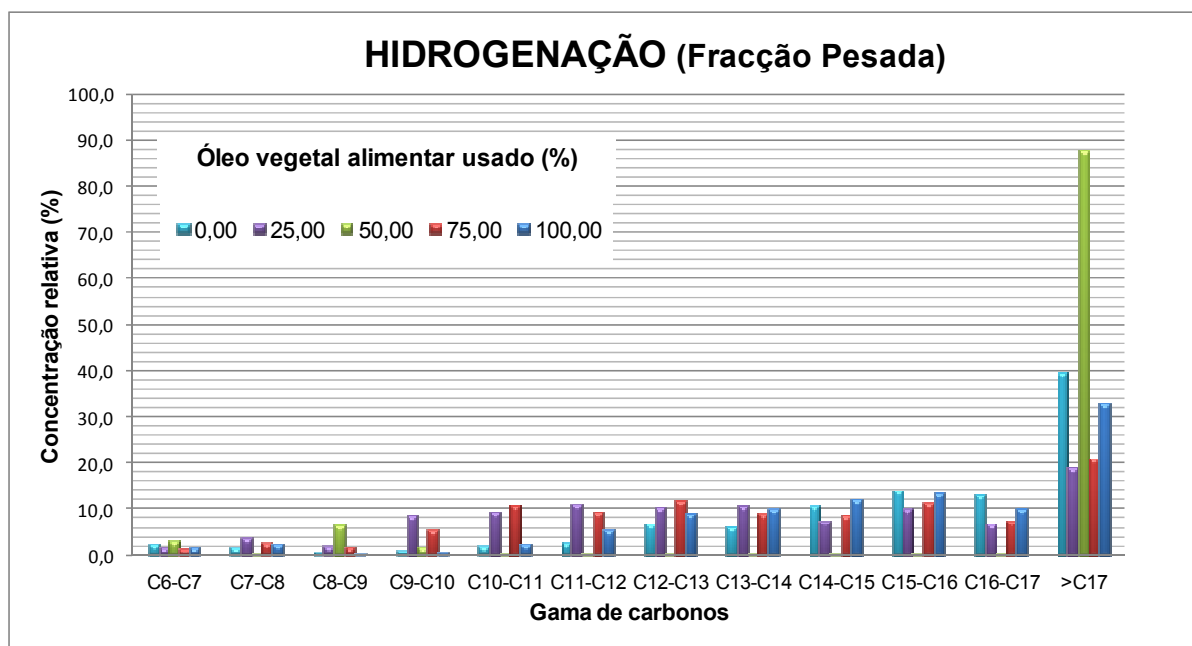


Figura 8.23 - Efeito da mistura de óleo de bagaço de azeitona bruto e óleo alimentar usado na concentração de hidrocarbonetos da amostra, na fracção pesada (F2) de destilação. Condições constantes de hidrogenação: temperatura 400°C; 60 min. tempo de reacção; pressão inicial 160 psi.

Na etapa de hidrogenação (Figura 8.23) obtém-se uma quantidade relativa de hidrocarbonetos com mais de 17 átomos de carbono, valor este particularmente elevado no caso da mistura de 50% de cada óleo. Por outro lado, esta mistura apresenta quase total ausência de compostos entre C₉ e C₁₇.

Também para os outros compostos iniciais, e tal como na pirólise, os componentes maioritários são sempre os hidrocarbonetos com mais de 17 carbonos. Estes componentes correspondem a produtos de condensação com maior massa molecular e/ou polaridade e que foram particularmente estabilizados na etapa de hidrogenação, no caso da mistura de 50% dos óleos.

A hidrogenação apresenta para esta fracção um efeito desvantajoso, pois ao contribuir para a estabilização de produtos de peso molecular elevado impede a sua conversão em componentes com números de carbono na gama de C₁₀ a C₁₇, que apresentariam propriedades próximas dos componentes do gasóleo mineral.

É de salientar que a Figura 8.24, corresponde às médias das concentrações de hidrocarbonetos que se obtiveram em cada ensaio, para as duas etapas da conversão, no caso da fracção pesada de destilação.

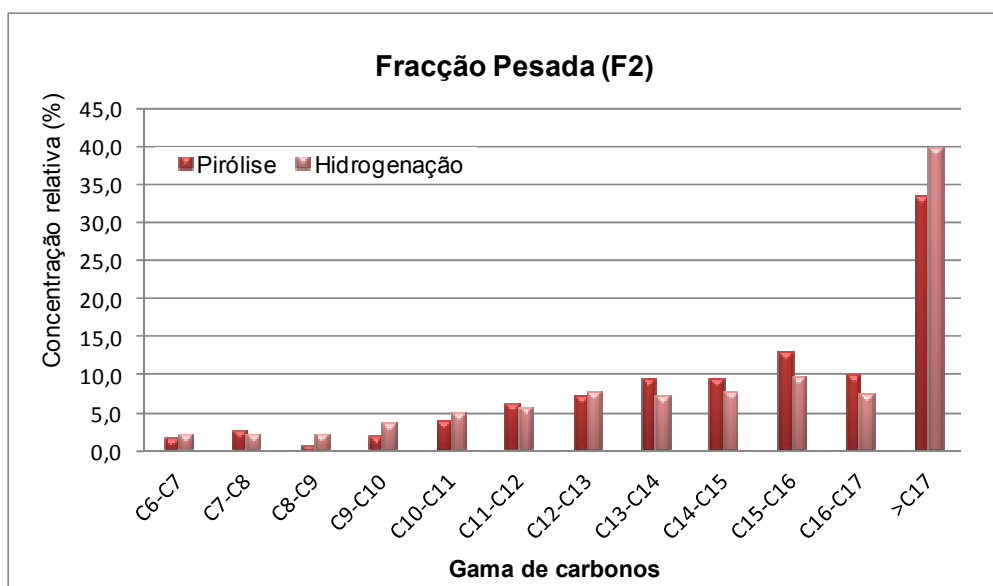


Figura 8.24- Efeito da etapa de pirólise da mistura de óleo de bagaço de azeitona bruto e óleo alimentar usado e da etapa de hidrogenação do bió-óleo da pirólise na concentração de hidrocarbonetos da amostra, na fracção pesada (F2) de destilação. Condições de hidrogenação: temperatura 400°C; 60 min. tempo de reacção; pressão inicial 160 psi. Condições de pirólise: temperatura 400°C; 30 min. tempo de reacção; pressão inicial 50 psi.

9. CONCLUSÕES

Da pirólise da mistura de óleos vegetais resultaram rendimentos totais de conversão dos produtos correspondentes a 100%, embora na etapa de hidrogenação se tenham registado sempre rendimentos de conversão inferiores a este valor, com excepção do ensaio correspondente a 25% de óleo vegetal alimentar usado. Acredita-se que o diferencial entre o rendimento total e 100%, no caso da hidrogenação, poderá corresponder ao vapor de água formado na fase gasosa, resultante da água existente no óleo alimentar usado e que poderia ser adicionado ao rendimento dos gases, caso esta fase gasosa fosse contabilizada em GC-FID.

Relativamente aos produtos líquidos, observou-se que as misturas de óleos de bagaço de azeitona e óleo alimentar usado favoreceram o rendimento de conversão durante a etapa de hidrogenação do bio-óleo resultante da pirólise, contudo, quando os óleos foram convertidos isoladamente, os rendimentos foram superiores na fase de pirólise. Desta forma, os rendimentos de produtos líquidos variaram entre 75 e 90% (m/m), tendo-se obtido o maior rendimento na hidrogenação de 25% de óleo vegetal alimentar usado.

Estes resultados parecem indicar que quando se misturam os dois óleos houve formação de produtos mistos, líquidos à temperatura ambiente e que a presença de hidrogénio pareceu contribuir para estabilizar esses produtos, concluindo que a mistura de óleos é favorável no sentido de se maximizar a obtenção de produtos líquidos.

No caso dos produtos gasosos, obtiveram-se rendimentos maiores na etapa de pirólise dos óleos vegetais, em todos os ensaios realizados. Ainda assim, em ambas as etapas destacaram-se maiores rendimentos de gases na conversão de cada um dos óleos em separado, em comparação com as misturas de óleos, não havendo diferenças significativas em termos de rendimentos, no caso de se optar por 100% de óleo alimentar usado ou 100% de óleo de bagaço de azeitona bruto. Os rendimentos de produtos gasosos variaram entre 5 e 22% (m/m), tendo-se verificado o maior rendimento, na pirólise de 100% de óleo vegetal alimentar usado.

Entende-se que reacções de desoxigenação descarboxilação e descarbonilação aconteceram com alguma extensão durante a pirólise, favorecendo nesta etapa a formação de produtos gasosos com maiores massas volúmicas.

Quando se analisou pirólise e hidrogenação numa base comum, isto é, calculando os rendimentos de produtos obtidos tendo como base comum a mistura de óleos vegetais iniciais, verificou-se que a etapa conjunta (pirólise+hidrogenação) contribuiu, em todos os ensaios, para um aumento dos rendimento dos produtos gasosos e para uma diminuição dos compostos líquidos produzidos.

Presume-se que no caso de se querer obter maioritariamente produtos gasosos, o processo global tornar-se-á vantajoso, contudo, no caso de se querer maximizar a fracção líquida dos produtos,

poderá não se justificar realizar as duas etapas de conversão, minimizando custos energéticos e laboratoriais.

A composição dos gases obtidos foi semelhante em todos os ensaios realizados, constituídos por monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂) e por um conjunto de hidrocarbonetos gasosos com um número de átomos de carbono que variam entre C₁ e C₄. O hidrocarboneto gasoso que se formou em maior quantidade em todos os ensaios foi o metano (CH₄), tanto na etapa de hidrogenação como na etapa de pirólise. Verificou-se também que a percentagem de compostos formados nas três misturas de óleos, apresenta resultados semelhantes entre si nas duas etapas de conversão.

Relativamente aos ensaios de pirólise de óleos vegetais, verificou-se que a formação de hidrocarbonetos (CH₄ e C₂-C₄) não foi favorecida nos ensaios onde existiram misturas dos dois óleos, correspondendo a aproximadamente 30% dos compostos produzidos. Ainda assim, no caso da conversão dos óleos isoladamente, a percentagem de hidrocarbonetos produzidos ultrapassa os 40%, atingindo os 50% no caso da pirólise de óleo vegetal alimentar usado.

Por outro lado, verificou-se uma maior percentagem de hidrocarbonetos lineares e metano (CH₄) na etapa de hidrogenação, comparativamente com a etapa anterior. Tal como na pirólise, obtiveram-se rendimentos menores quando se usaram misturas de óleos (entre 40 a 50%), comparativamente ao uso dos óleos em separado, de onde resultaram rendimentos superiores a 50%, chegando a 60% no caso da hidrogenação de óleo vegetal alimentar usado.

Concluiu-se que estes resultados possam dever-se a reacções de metanação, onde o hidrogénio do meio reaccional reage com as moléculas de CO₂ e CO formadas no processo e pelo facto do hidrogénio favorecer a formação e estabilização de radicais metilo.

Quanto à formação de CO e CO₂ na etapa de pirólise, as misturas de óleos e o uso de óleo de bagaço de azeitona isoladamente, favoreceram a formação de um gás, composto por mais de 60% em moléculas oxigenadas, destacando-se da conversão de 100% de óleo vegetal alimentar usado, com valores que não atingiram os 60%. Isto confirma que nesta etapa são favorecidas reacções de desoxigenação, nomeadamente reacções de descarboxilação, no caso da formação de CO₂ e reacções de descarbonilação, no caso da formação de CO.

Quando foi utilizado o hidrogénio (H₂) como atmosfera de reacção, a percentagem relativa de CO e CO₂ ficou aquém dos valores obtidos na etapa anterior, sendo que os ensaios apresentaram um comportamento idêntico, embora nesta etapa a quantidade de moléculas oxigenadas presentes no gás não tenha excedido os 60%, como aconteceu na pirólise. Isto aconteceu porque, na realidade, a primeira etapa remove parte do oxigénio existente no meio reaccional.

É possível afirmar que em ambas as fases dos ensaios, o gás que se obteve é rico em espécies combustíveis, isto é, em monóxido de carbono (CO) e no conjunto de hidrocarbonetos existentes, que lhe conferem um poder calorífico interessante.

Na etapa de hidrogenação ocorreu um aumento do rendimento total de destilação, comparativamente com a primeira etapa da conversão termoquímica.

Relativamente à fracção leve de destilação (F1), no caso da etapa de pirólise, verificou-se que à medida que aumentou a incorporação de óleo alimentar usado, houve simultaneamente um aumento do rendimento total de líquidos destiláveis e do rendimento desta fracção (F1), atingindo quase os 70% no ensaio com 100% de óleo alimentar usado.

No caso da hidrogenação, a fracção leve de destilação (F1) apresentou rendimentos inferiores à etapa de pirólise em todos os ensaios, com excepção do ensaio em que se usou apenas óleo de bagaço de azeitona bruto, chegando aos 70% de rendimento de destilação, apresentando-se como o ensaio mais favorável à obtenção da fracção leve.

Concluiu-se que as misturas de óleos não favorecem, em ambas as etapas, a obtenção da fracção mais leve, sendo esta favorecida pelo uso dos óleos em separado.

Quanto ao rendimento da fracção mais pesada (F2) na etapa de pirólise, verificou-se-se que foi superior quando se utilizaram misturas de óleos vegetais e atingiu um valor máximo quando se misturaram 50% de ambos os óleos.

No caso da etapa de hidrogenação este comportamento foi idêntico, para a mesma fracção de destilação, embora neste caso o rendimento de destilação máximo da fracção mais pesada se tenha obtido na mistura com 75% de óleo alimentar usado e tenha havido um aumento significativo do rendimento da fracção pesada (F2) em todos os ensaios, comparativamente às condições de pirólise. Isto explica-se porque há uma maior estabilização de componentes de maior massa molecular em condições de hidrogenação, contribuindo para aumentar a conversão dos óleos vegetais em produtos líquidos voláteis. A etapa de hidrogenação é favorável, no sentido de se querer maximizar a fracção de destilação mais pesada (F2).

Concluiu-se que as misturas de óleos apresentam rendimentos de destilação da fracção pesada substancialmente superiores aos registados para qualquer dos óleos separadamente, o que parece indicar a formação de produtos mistos que apresentam uma massa molecular entre baixa a média, situando-se em gamas de números de carbonos entre 7 a 16, o que é interessante na perspectiva de utilização destes bio-óleos como combustíveis.

Relativamente à fracção leve, obtida a partir da primeira etapa da conversão termoquímica, concluiu-se que as misturas de 25 e 50% de óleo alimentar usado apresentaram um maior teor de compostos mais leves (entre C₆ e C₁₀), enquanto as misturas com 75 e 100% do mesmo óleo, apresentaram um

maior teor de compostos mais pesados (de C_{12} e C_{17}). Nesta etapa, verificou-se um aumento na produção de compostos com um número de átomos de carbono mais elevado na fracção leve.

Ainda em relação à fracção leve de destilação, o efeito da hidrogenação nos bio-óleos de pirólise traduziu-se num aumento dos compostos voláteis entre C_7 e C_{10} em todos os ensaios efectuados, com excepção da mistura com 50% de óleo vegetal usado e mais significativamente nas misturas com 25 e 75% de óleo alimentar usado. No caso da mistura de 50% de óleo alimentar usado observou-se um aumento dos hidrocarbonetos entre C_{11} e C_{15} , como resultado da estabilização de compostos com maior massa molecular.

Conclui-se que houve um efeito estabilizador do hidrogénio relativamente aos produtos da clivagem térmica, reduzindo a sua conversão em componentes de menor massa molecular.

No caso das fracções pesadas, verificou-se que os ensaios de pirólise de misturas com 25% ou 50% de óleo alimentar usado apresentaram maiores concentrações relativas de componentes com números de carbono entre C_7 e C_{14} e menores quantidades relativas de componentes com número de carbono superior a C_{16} . Os óleos convertidos isoladamente apresentaram cerca de 50% de componentes da fracção pesada, com número de carbonos superior a C_{17} , resultante de uma conversão incompleta destes óleos, devido a uma menor clivagem térmica.

Estes resultados parecem indicar que os produtos mistos da pirólise do óleo de bagaço de azeitona e do óleo alimentar usado apresentam menor estabilidade térmica, sendo susceptíveis de uma degradação mais extensa do que os produtos de cada um dos óleos considerados isoladamente.

Na etapa de hidrogenação, obteve-se na fracção mais pesada de destilação uma quantidade relativa de hidrocarbonetos com mais de 17 átomos de carbono, valor este particularmente elevado no caso da mistura de 50% de cada óleo. Por outro lado, esta mistura apresentou quase total ausência de compostos entre C_9 e C_{17} .

Também para os outros compostos iniciais, e tal como na pirólise, os componentes maioritários da fracção pesada foram sempre os hidrocarbonetos com mais de 17 carbonos. Estes componentes correspondem a produtos de condensação com maior massa molecular e/ou polaridade e que foram particularmente estabilizados na etapa de hidrogenação, no caso da mistura de 50% dos óleos.

A hidrogenação apresentou para esta fracção de destilação um efeito desvantajoso, pois ao contribuir para a estabilização de produtos de peso molecular elevado, impede a sua conversão em componentes com números de carbono na gama de C_{10} a C_{17} , que apresentariam propriedades próximas dos componentes do gasóleo.

10. TRABALHO FUTURO

De forma a melhorar e a complementar os resultados obtidos neste trabalho, é importante referir alguns processos e etapas que não foram feitos e que podem ser realizados futuramente.

No âmbito do presente trabalho, não foi possível realizar a análise dos produtos líquidos por cromatografia gasosa com espetrometria de massa (GC-MS). Sugere-se que esta análise venha a ser feita, no sentido de identificar e quantificar os diferentes grupos de compostos presentes nas duas fracções de destilação, resultantes de cada ensaio realizado.

Um outro aspecto importante, que não foi possível concretizar durante o trabalho desenvolvido em laboratório, é quantificar a água formada durante os ensaios experimentais e isto poderá fazer-se, por exemplo, através da técnica de titulação de *Karl Fischer*, com o objectivo de se identificar a extensão das reacções de desoxigenação por hidrodesoxigenação.

Relativamente aos óleos vegetais usados no trabalho, foi apenas realizada a determinação do índice de acidez, do teor em iodo e do teor em água, para o óleo vegetal alimentar usado, e por este motivo optou-se por não referir estes parâmetros durante o trabalho. Seria interessante fazer igualmente esta análise para o óleo de bagaço de azeitona bruto, de forma a podermos comparar as suas propriedades em termos da composição dos óleos vegetais.

Sugere-se também que seja feita uma caracterização mais alargada das propriedades dos produtos líquidos obtidos, de forma a comprovar a semelhança destes produtos com os combustíveis derivados do petróleo, nomeadamente com recurso à determinação de números de octano e cetano, viscosidade, ponto de turvação, ponto de escoamento, poder calorífico inferior e superior, entre outros.

11.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Aatola,H. [et al] - **Hydrotreated Vegetable Oil (HVO) as a Renewable Diesel Fuel:Trade-off between NO_x, Particulate Emission, and Fuel Consumption of a Heavy Duty Engine.** Helsinki University of Technology, Helsinki, (2008).

AIE - World energy outlook 2012 - www.worldenergyoutlook.org

AIE – Agência internacional de energia - <http://www.iea.org>

APREN - Associação das energias renováveis - **Roteiro Nacional das Energias Renováveis.** Aplicação da Directiva 2009/28/CE. (2010).

ASTM International - Standard Worldwide - www.astm.org

BCSD - Conselho Empresarial para o desenvolvimento sustentável -<http://www.bcsdportugal.org/>

BCSD – Biocombustíveis – energia e clima. Lisboa: BCSD, Portugal, (2007).

Bezergianni, S., [et al] - **Hydrocracking of vacuum gas oil-vegetable oil mixtures for biofuels production.** Bioresource Technology. Vol. 100, (2009), p. 3036–3042.

Bezergianni, S., [et al] – **Toward Hydrotreating of waste cooking oil for biodiesel production. Effect of pressure, H₂/OIL Ratio and liquid hourly space velocity.** Industrial and Engineering Chemistry Research. Vol. 50, (2011), p.3874-3879.

Brás, Daniela - **Estudo da pirólise de resíduos plásticos provenientes do abate de automóveis.** Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa. Lisboa, (2011).

Bezergianni, S., [et al] - **Hydrotreating of waste cooking oil for biodiesel production. Part I: Effect of temperature on product yields and heteroatom removal.** Bioresource Technology. Vol. 101, (2010), p. 6651–6656.

Bueno, L. - **Estudo da influência da composição do óleo vegetal sobre algumas propriedades do biodiesel.** Universidade Católica do Paraná. Paraná, (2007).

Carrapato, Rita - **Produção de biodiesel a partir de óleos alimentares usados por via alcalina: o caso de estudo da FCT-UNL.** Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa. Lisboa, (2010).

Casa do Azeite - www.casadoazeite.pt

Che, F., [et al] - **Exploring a promising feedstock for biodiesel production in Mediterranean countries: A study on free fatty acid esterification of olive pomace oil.** Biomass and Bioenergy. Vol. 36, (2012), p.427-431.

Chen, Y, [et al] – **Co-deoxy-liquefaction of biomass and vegetable oil to hydrocarb oil: influence of temperature, residence time, and catalyst.** Biosource Technology. Vol.102 (2011), p.1933-1941.

Choudhary, T.V. [et al] - **Renewable fuels via catalytic hydrodeoxygenation.** Applied Catalysis A: General. Vol. 397, (2011), p. 1–12.

Consejo Oleícola Internacional - www.internationaloliveoil.org

Decreto-Lei 49/2009 de 26 de Fevereiro

Decreto-Lei 117/2010 de 25 de Outubro

DGEG – Direcção Geral de Energia e Geologia - <http://www.dgeg.pt>

Directiva 2009/28/CE do parlamento europeu e do conselho de 23 de Abril de 2009

Directiva 2009/30/CE do parlamento europeu e do conselho de 23 de Abril de 2009

Directiva 2003/30/CE do parlamento europeu e do conselho de 8 de Maio de 2003

Duman, G. - **Two-step pyrolysis of safflower oil cake.** Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. (Artigo em publicação).

EBB - European biodiesel board - <http://www.ebb-eu.org>

Galp Energia - <http://www.galpennergia.com/PT/Paginas/Home.aspx>

Galp Energia - **Relatório de Sustentabilidade 2009.** Portugal, (2009).

GPP - Gabinete de planeamento e políticas do Ministério da Agricultura - <http://www.gpp.pt/>

Graça, Cristina - **Determinação do Índice de lodo a partir da composição dos óleos.** Universidade de Aveiro. Aveiro, (2010).

INE – Instituto Nacional de Estatística - www.ine.pt

Jovanovic, D., [et al] - **Nickel hydrogenation catalyst for tallow hydrogenation and for the selective hydrogenation of sunflower seed oil and soybean oil.** Catalysis Today. Vol. 43 (1998), p. 21-28.

Maurício, Sara. - **A Produção de Biodiesel a partir de Óleos Alimentares Usados**. Universidade de Aveiro. Aveiro, (2008).

Martins, Susana. - **Hidrogenação de óleo vegetal de colza para a produção de biocombustível líquido**. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa. Lisboa, (2010).

Mikulec, J. [et al] - **Second generation diesel fuel from renewable sources**. Journal of Cleaner Production. Vol. 18, (2010), p. 917–926.

Monteiro, Rui. **Análise de Ciclo de Vida do Biodiesel – Aplicação à Realidade Nacional**, Universidade de Aveiro. Aveiro, (2009).

Naik, S.N. [et al] - **Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review**. Renewable and Sustainable Energy Reviews. Vol. 14, (2010), p. 578–597.

Olivicultura - Diagnóstico Sectorial. Gabinete de Planeamento e Políticas- Ministério da Agricultura. Lisboa, (2007).

PETROBRAS – Energia, pré-sal, biocombustíveis e tecnologia - www.petrobras.com.br

Pieprzyk, B., [et al] - **The impact of fossil fuels - Greenhouse gas emissions, environmental consequences and socio-economic effects**. Energy Research Architecture. (2009).

Portal das energias renováveis - <http://www.energiasrenovaveis.com>

Rodrigues de Freitas, Manuel. - **Avaliação do potencial energético dos resíduos sólidos dos lagares do Alentejo**. Instituto Superior de Agronomia - Universidade Técnica de Lisboa. Lisboa, (2007).

Rosa, Maria Fernanda. - **Situação actual dos biocombustíveis e perspectivas futuras** – INETI, Gazeta de Física .(2003)

Rossi, L. [et al] - **Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras**. Universidade Federal do Paraná. Paraná, (1999).

Sebadelhe, Cláudia. - **Contribuição do sector do azeite para a produção de biodiesel**. Instituto Superior de Agronomia - Universidade Técnica de Lisboa. Lisboa, (2008).

Santos, Ana. - **Catalisadores Heterogéneos para a Produção de Biodiesel**. Metanólise do Óleo de Soja sobre Hidrotalcites de Magnésio e Alumínio Modificada. Instituto Superior Técnico- Universidade Técnica de Lisboa. Lisboa, (2007).

Simáček, P. [et al] – **Premium quality renewable diesel fuel by hydroprocessing and sunflower oil**. Fuel. Vol. 90(2011), p. 2473-2479.

Simáček, P. [et al] – **Fuel proprieties of hydroprocessed rapessed oil**. Fuel. Vol.89 (2010), p.611-615.

Sivasamy, A. [et al]. - **Catalytic Applications in the Production of Biodiesel from Vegetable Oils**. ChemSusChem Vol. 2, (2009), p. 278 – 300.

Smejkal, Q., [et al] - **Thermodynamic balance in reaction system of total vegetable oil hydrogenation**. Chemical Engineering Journal. Vol. 146 (2009), p.155–160.

Santikunaporn, M., [et al] - **Evaluation of parameters for biofuel production in CSTR**, Faculty of Engineering, Thammasat University, Thailand, (2010)

Sensöz, S. [et al]. - **Olive bagasse (Olea europea L.) pyrolysis**. Bioresource Technology. Vol. 97, (2006), p. 429–436

Sotelo-Boyás, R. [et al]. - **Hydroconversion of Triglycerides into Green Liquid Fuels**. InTech, (2012).

Suganthi, L. [et al] – **Energy models for demand forecasting - A review**. Renewable and Sustainable Energy Reviews. Vol.16, (2012), p. 1223-1240.

UOP - <http://www.uop.com>

Varela, Francisco. - **Hidrotratamento de óleo de bagaço de azeitona bruto na produção de biocombustíveis líquidos**. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa. Lisboa, (2010).

Wadumesthrige, K., [et al] - **Effects of partial hydrogenation, epoxidation, and hydroxylation on the fuel properties of fatty acid methyl esters**. Fuel Processing Technology, Vol. 90 (2009) p. 1292–1299.

ANEXOS

ANEXO I – EXEMPLOS DE PERFIS DE VARIAÇÃO DE PRESSÃO E TEMPERATURA DURANTE OS ENSAIOS EXPERIMENTAIS

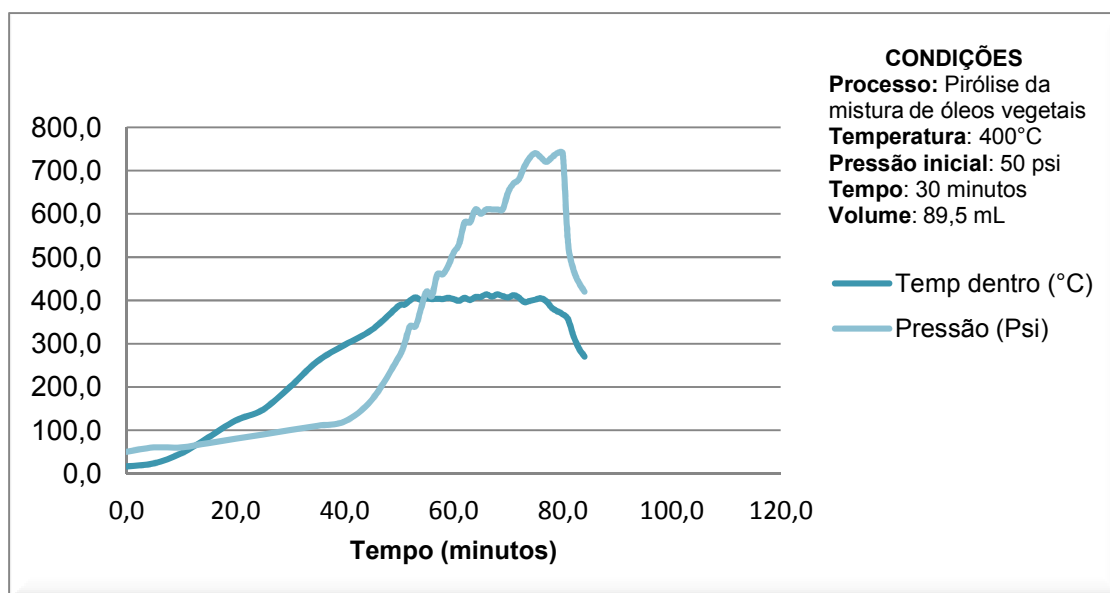


Figura AI.1 – Perfil exemplificativo da variação típica da temperatura e pressão durante um ensaio de pirólise. (100% de óleo vegetal de bagaço de azeitona bruto)

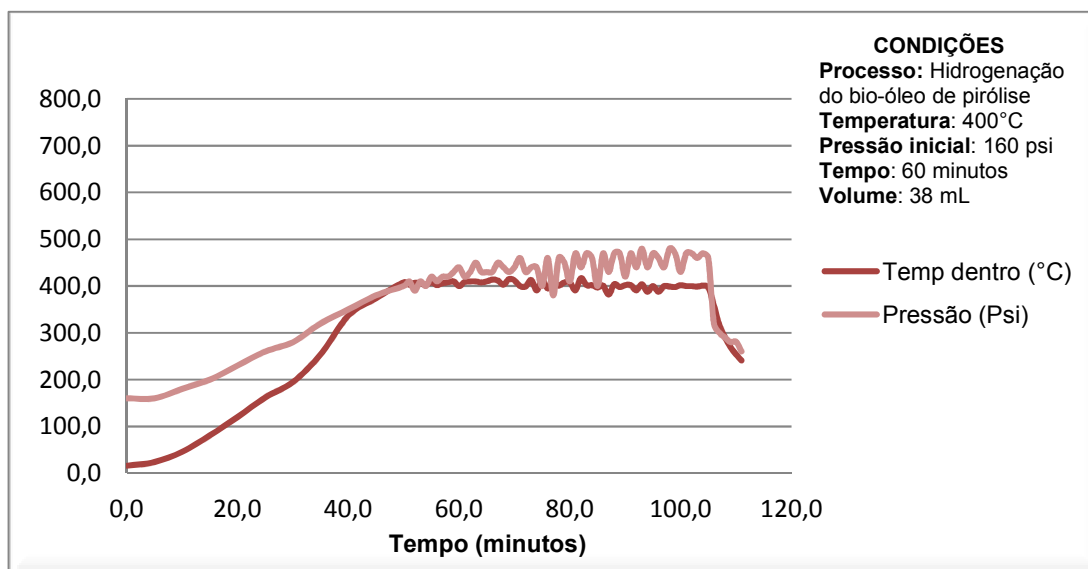


Figura AI.2 – Perfil exemplificativo da variação típica da temperatura e pressão durante um ensaio de hidrogenação. (100% de óleo vegetal de bagaço de azeitona bruto)

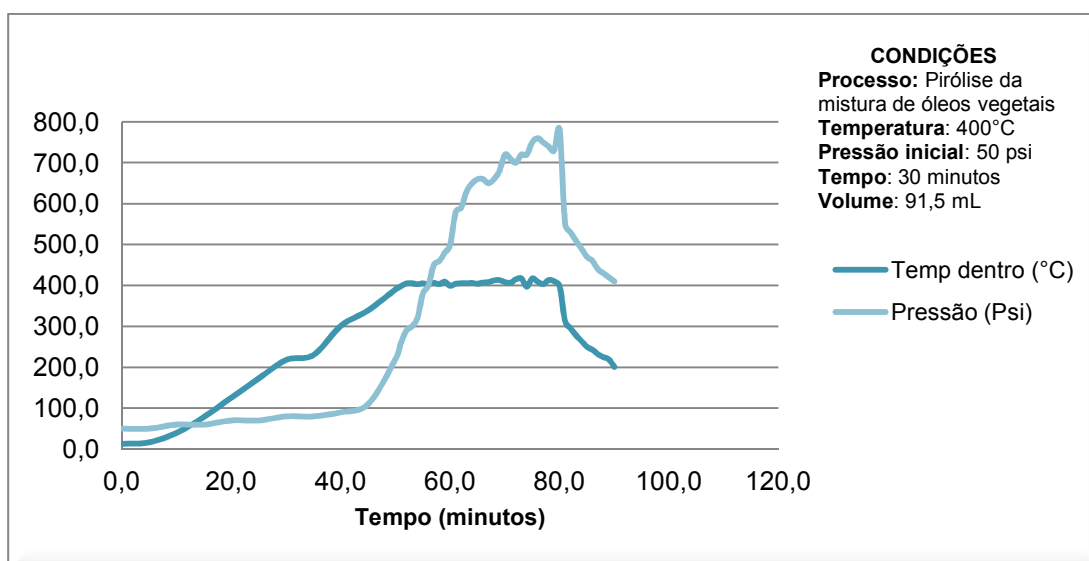


Figura Al. 3 – Perfil exemplificativo da variação típica da temperatura e pressão durante um ensaio de pirólise. (100% de óleo vegetal alimentar usado)

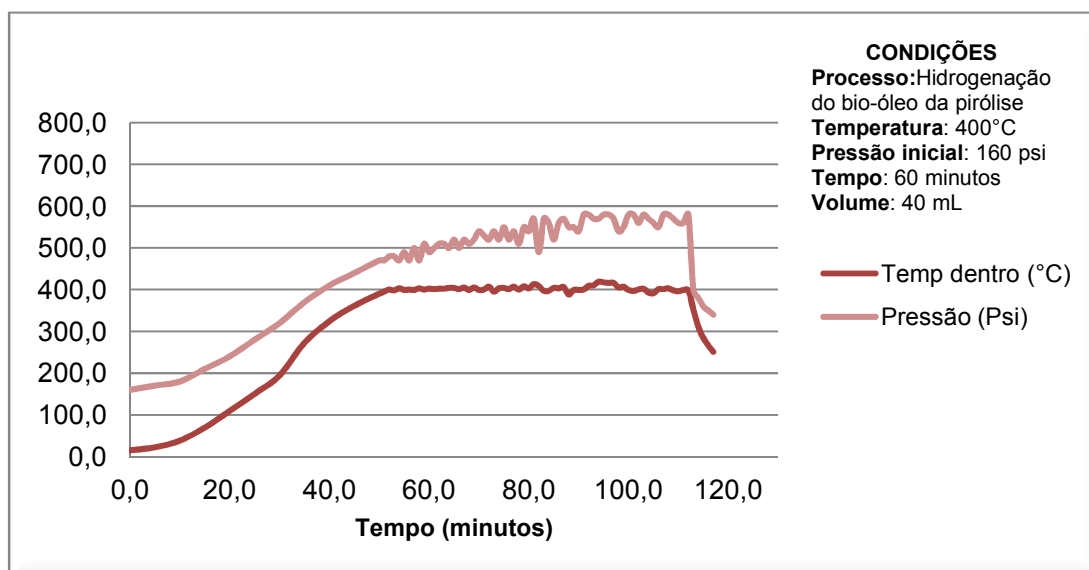


Figura Al.4 – Perfil exemplificativo da variação típica da temperatura e pressão durante um ensaio de hidrogenação. (100% de óleo vegetal alimentar usado)

ANEXO II – EXEMPLOS DE ANÁLISES DE CROMATOGRAMAS POR GC-FID

Cromatogramas da Fracção Leve (F1, 25°C-150°C)

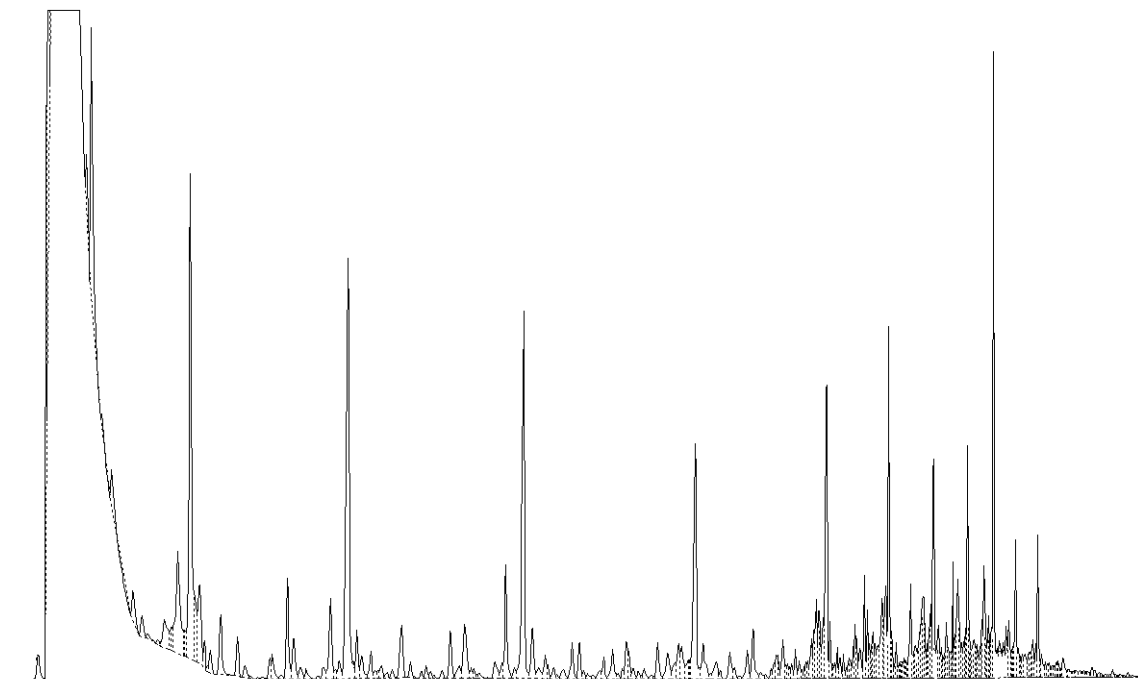


Figura AII.1- Cromatograma por GC-FID com a representação da gama de hidrocarbonetos (C6-C17) de uma fracção leve (F1) (25°C-150°C), do ensaio de pirólise com 100% de óleo de bagaço de azeitona bruto.

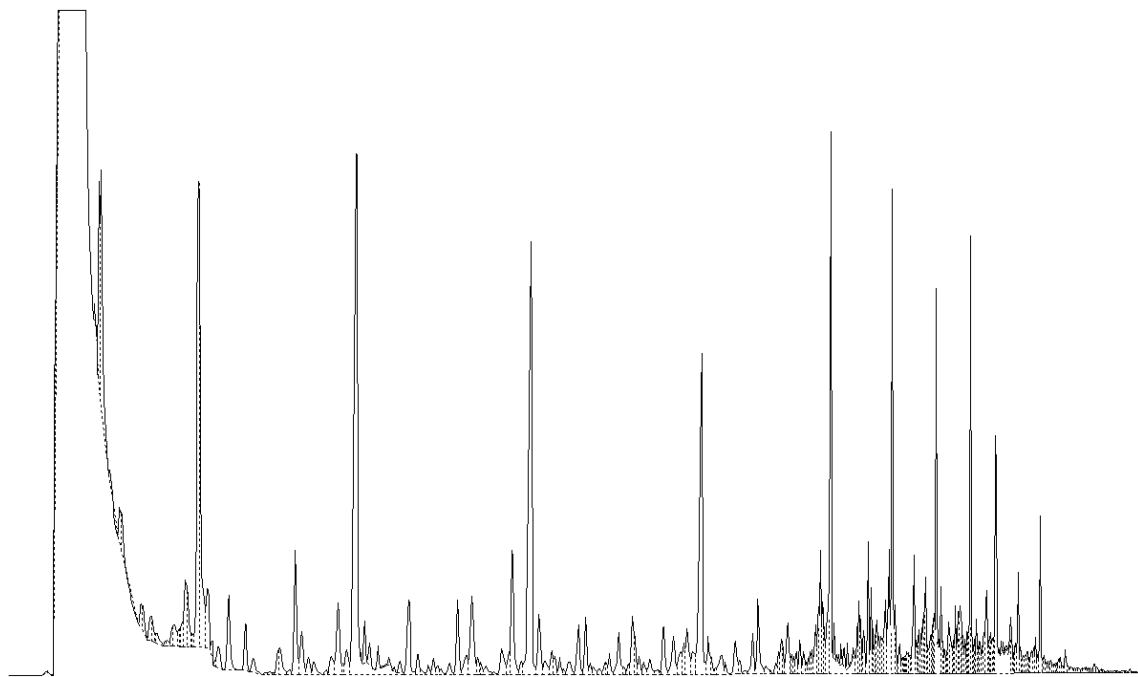


Figura AII.2- Cromatograma por GC-FID com a representação da gama de hidrocarbonetos (C6-C17) de uma fracção leve (F1) (25°C-150°C), do ensaio de hidrogenação com 100% de óleo de bagaço de azeitona bruto.

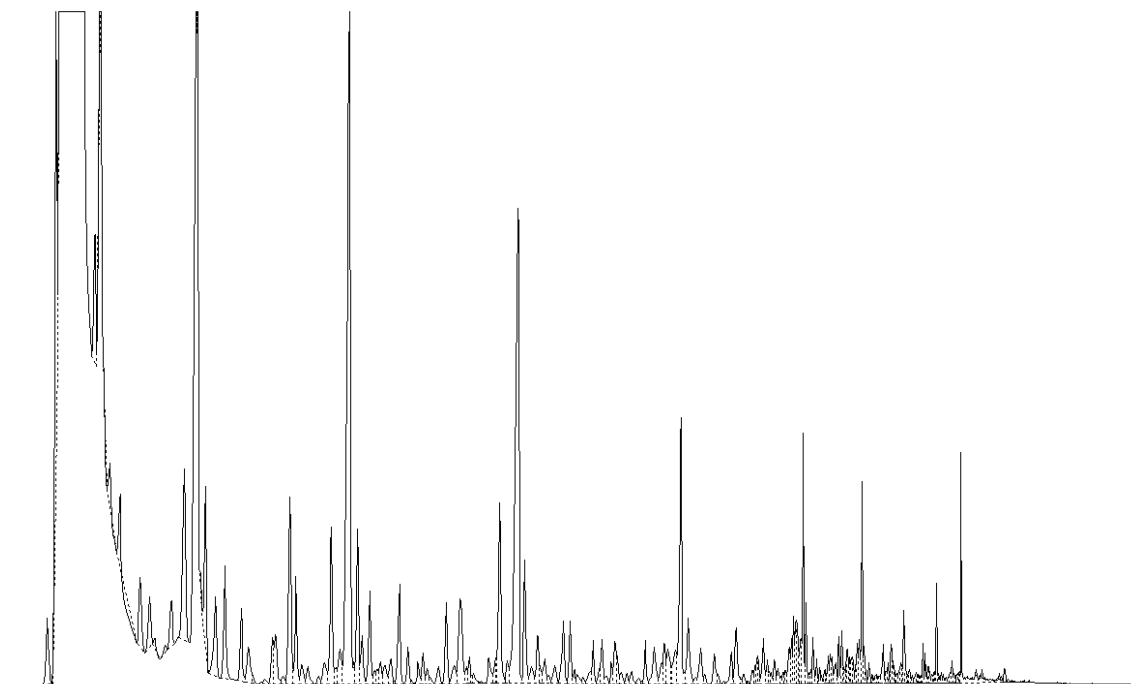


Figura All.3 - Cromatograma por GC-FID com a representação da gama de hidrocarbonetos (C6-C17) de uma fracção leve (F1) (25°C-150°C), do ensaio de pirólise com 50% de óleo de bagaço de azeitona bruto.

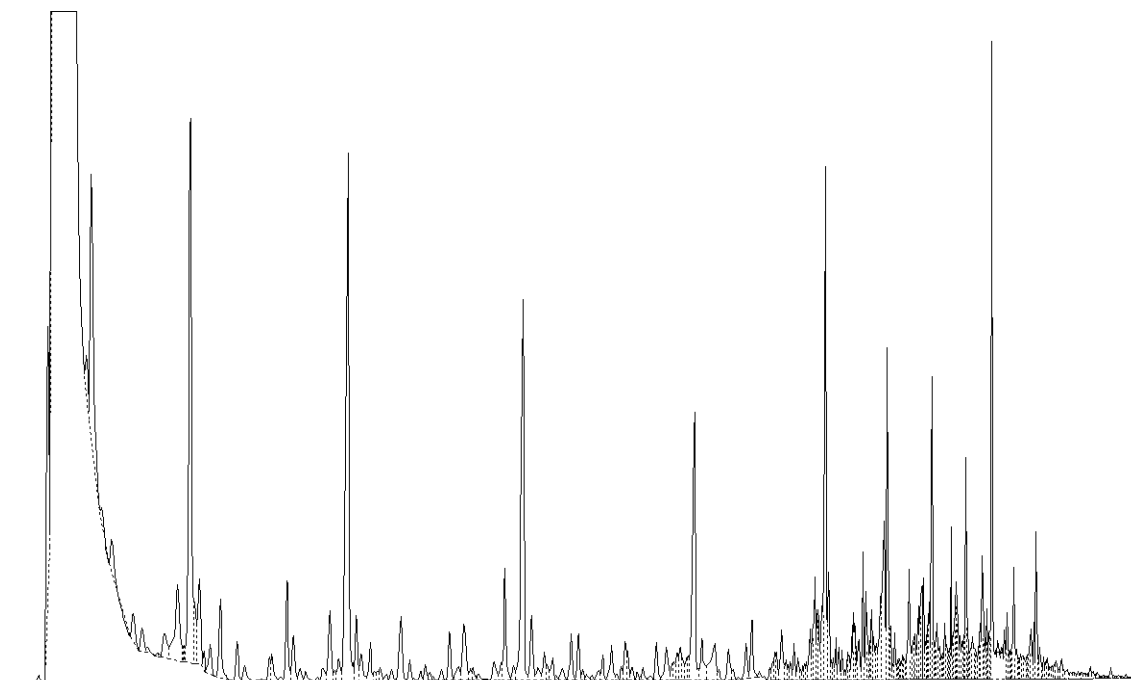


Figura -All.4 Cromatograma por GC-FID com a representação da gama de hidrocarbonetos (C6-C17) de uma fracção leve (F1) (25°C-150°C), do ensaio de hidrogenação com 50% de óleo de bagaço de azeitona bruto.

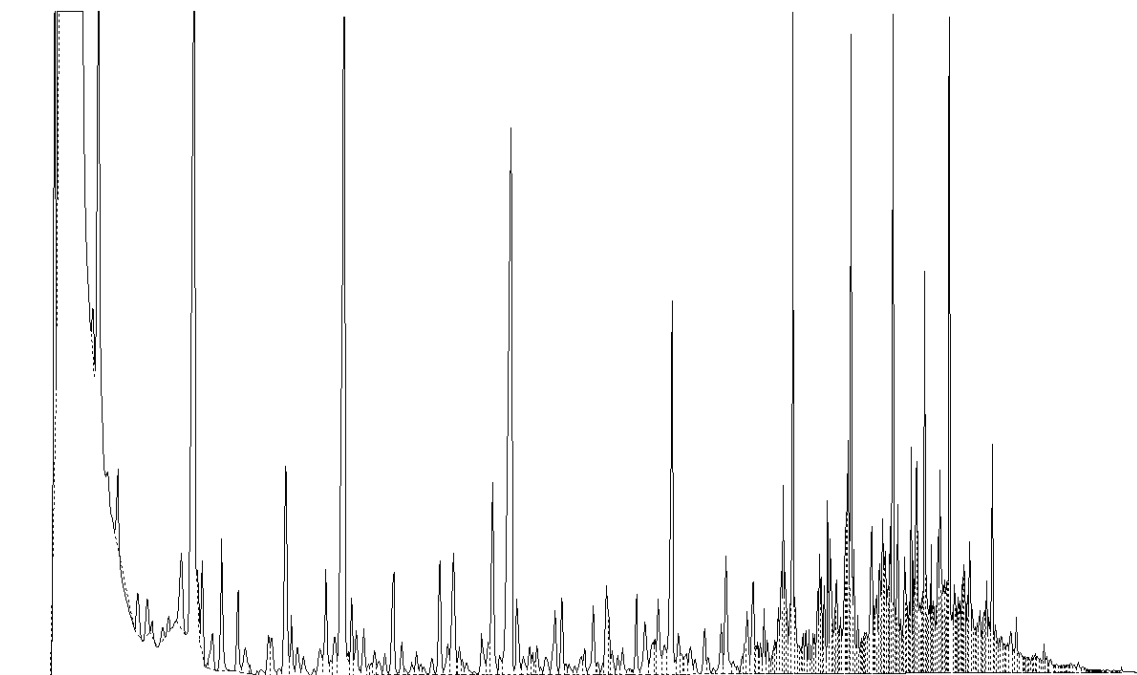


Figura AII.5 - Cromatograma por GC-FID com a representação da gama de hidrocarbonetos (C6-C17) de uma fracção leve (F1) (25°C-150°C), do ensaio de pirólise com 100% de óleo de vegetal alimentar usado.

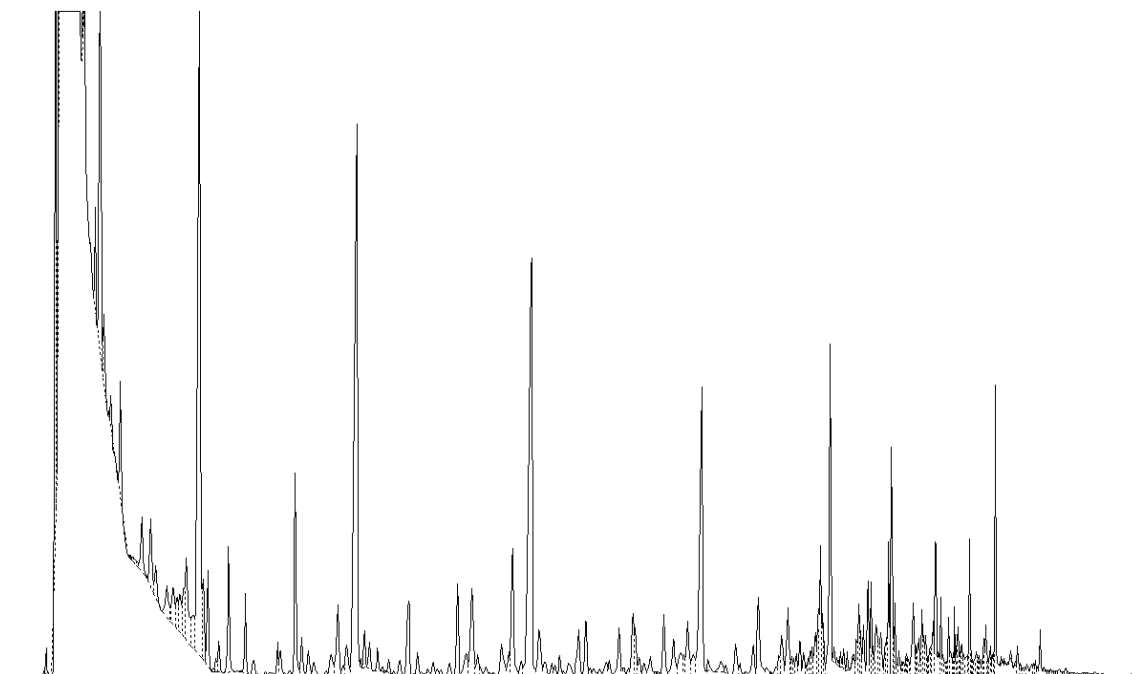


Figura AII.6 - Cromatograma por GC-FID com a representação da gama de hidrocarbonetos (C6-C17) de uma fracção leve (F1) (25°C-150°C), do ensaio de hidrogenação com 100% de óleo vegetal alimentar usado.

Cromatogramas da fracção pesada (F2)

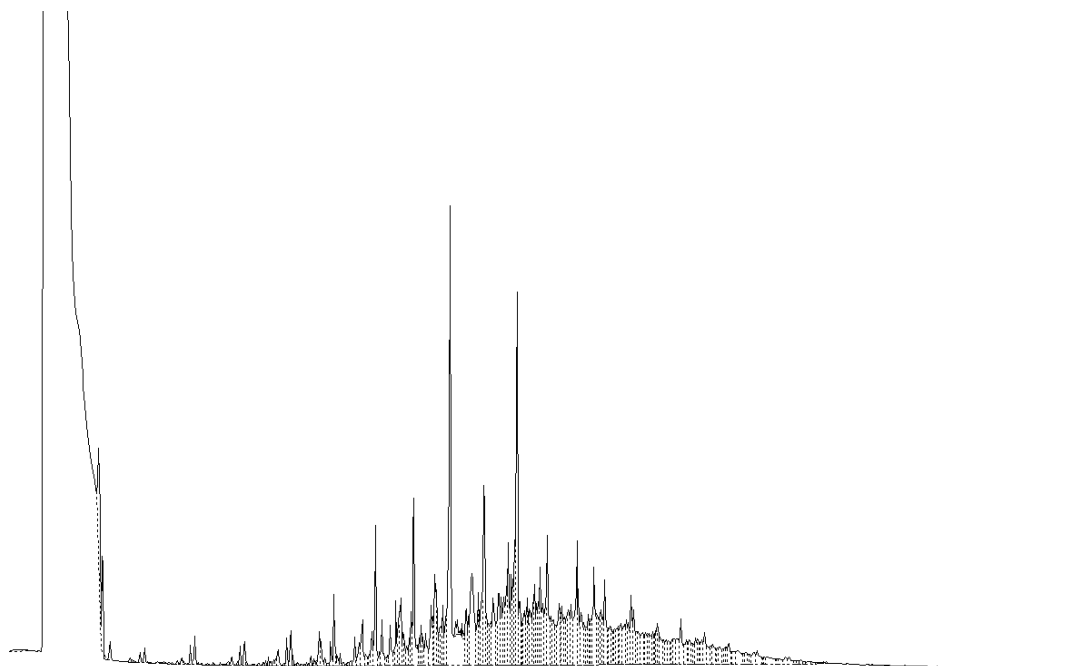


Figura AII.7– Cromatograma por GC-FID com a representação da gama de hidrocarbonetos (C6-C17) de uma fracção pesada (F2) (150°C-309°C), do ensaio de pirólise com 100% de óleo de bagaço de azeitona bruto.

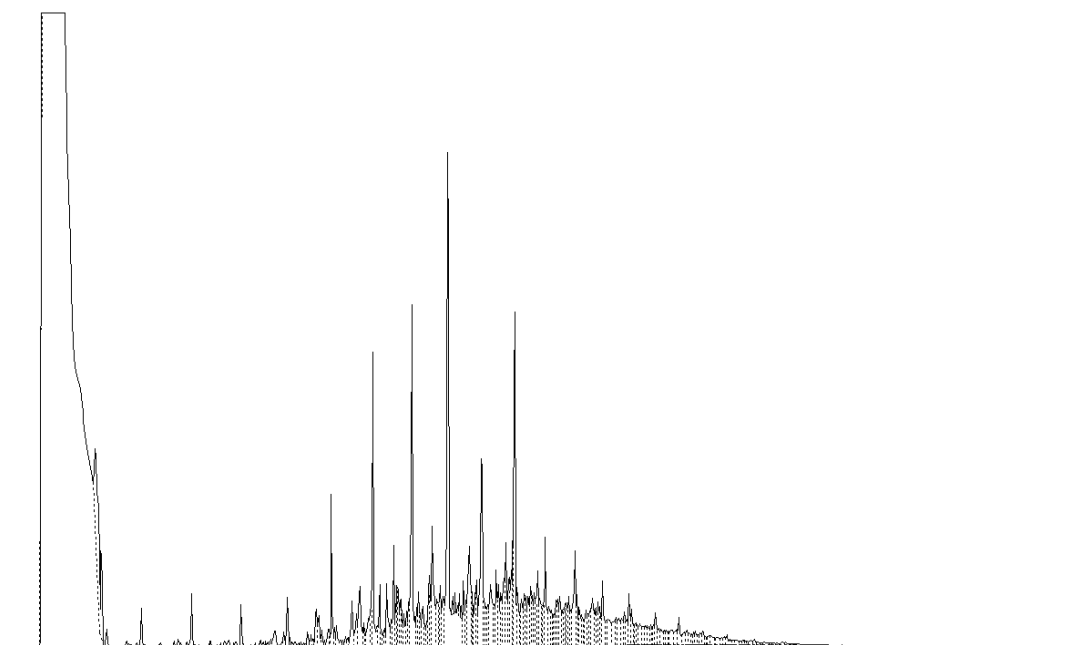


Figura –AII.8 - Cromatograma por GC-FID com a representação da gama de hidrocarbonetos (C6-C17) de uma fracção pesada (F2) (150°C-309°C), do ensaio de hidrogenação com 100% de óleo de bagaço de azeitona bruto.

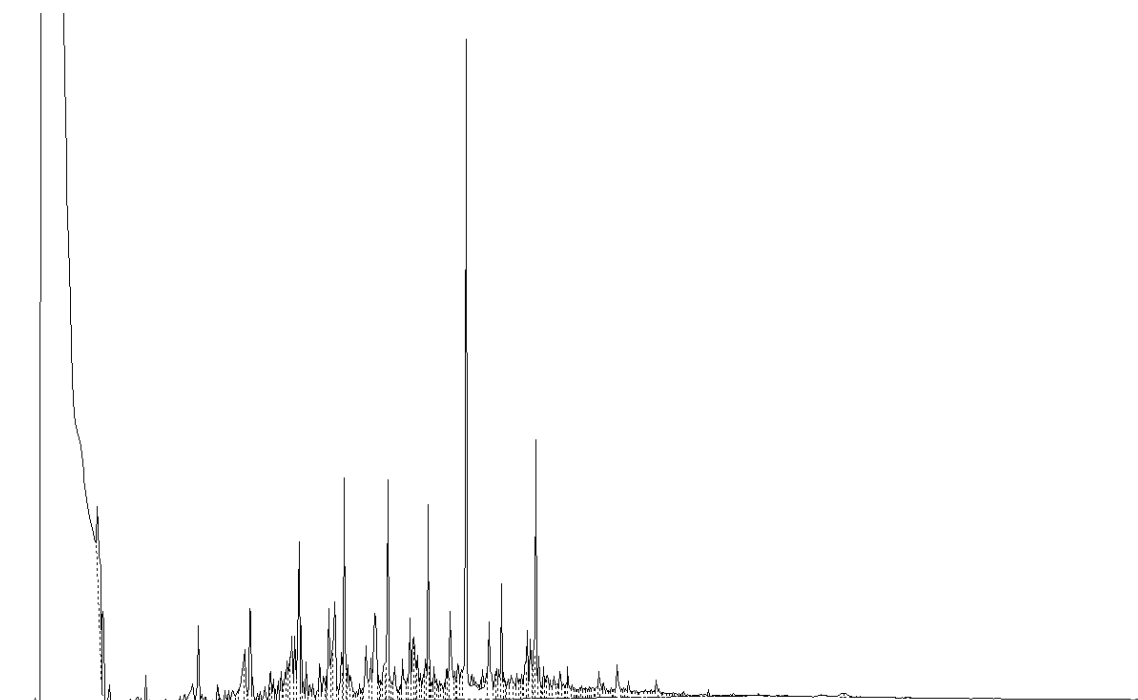


Figura AII.9 – Cromatograma por GC-FID com a representação da gama de hidrocarbonetos (C6-C17) de uma fracção pesada (F2) (150°C-309°C), do ensaio de pirólise com 50% de óleo de bagaço de azeitona bruto.

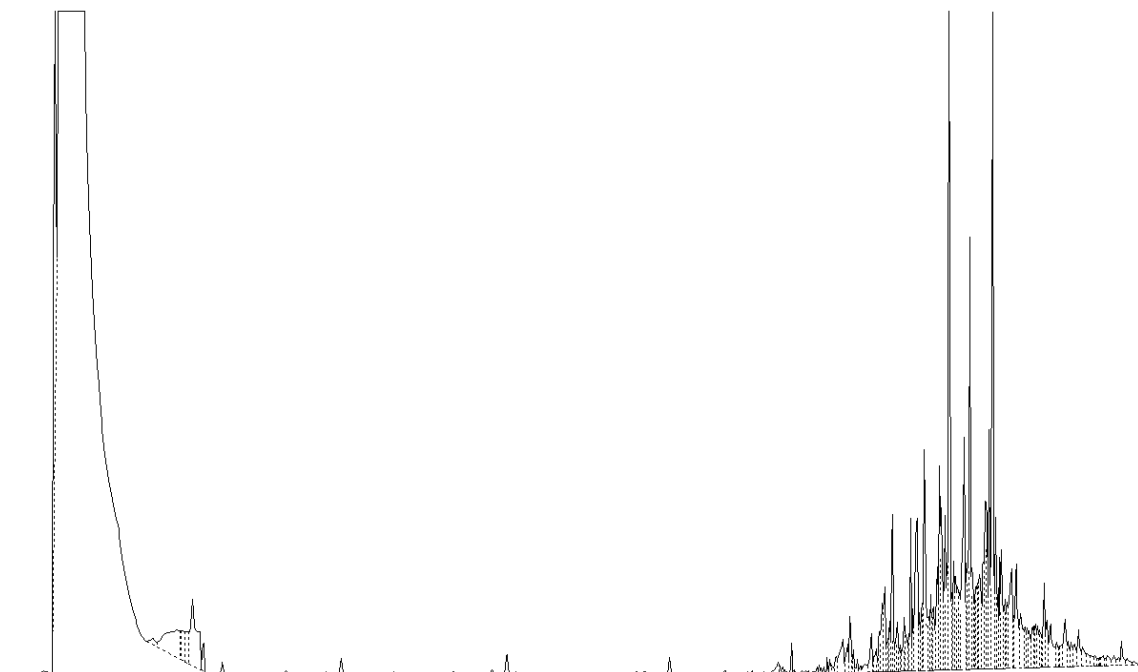


Figura AII.10 – Cromatograma por GC-FID com a representação da gama de hidrocarbonetos (C6-C17) de uma fracção pesada (F2) (150°C-309°C), do ensaio de hidrogenação com 50% de óleo de bagaço de azeitona bruto.

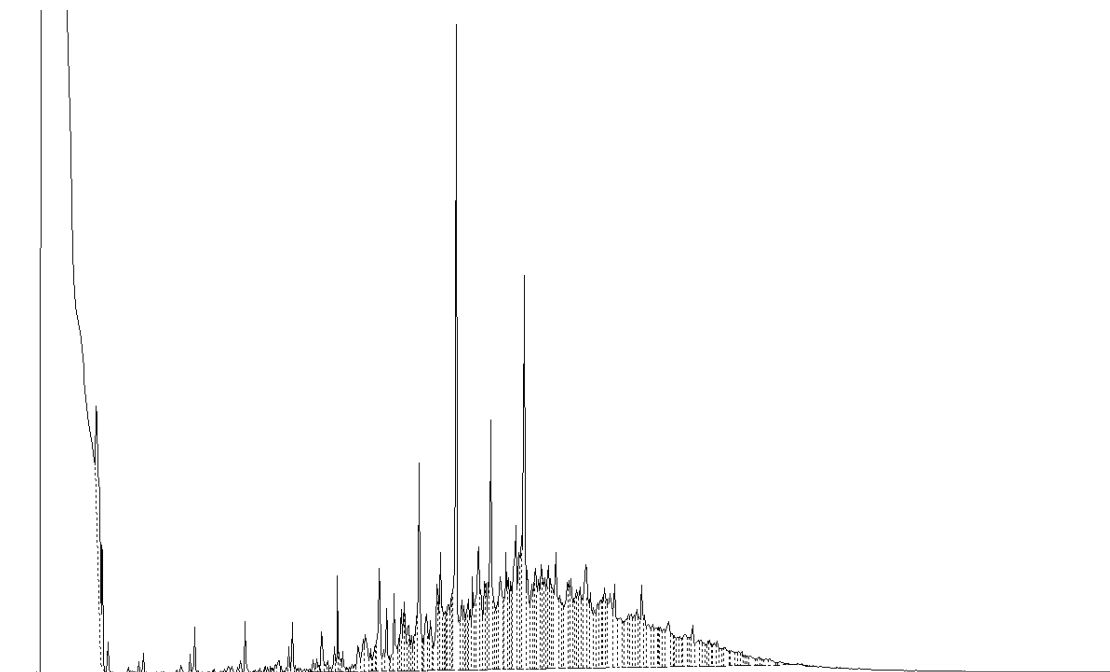


Figura AII.11– Cromatograma por GC-FID com a representação da gama de hidrocarbonetos (C6-C17) de uma fracção pesada (F2) (150°C-309°C), do ensaio de pirólise com 100% de óleo vegetal alimentar usado.

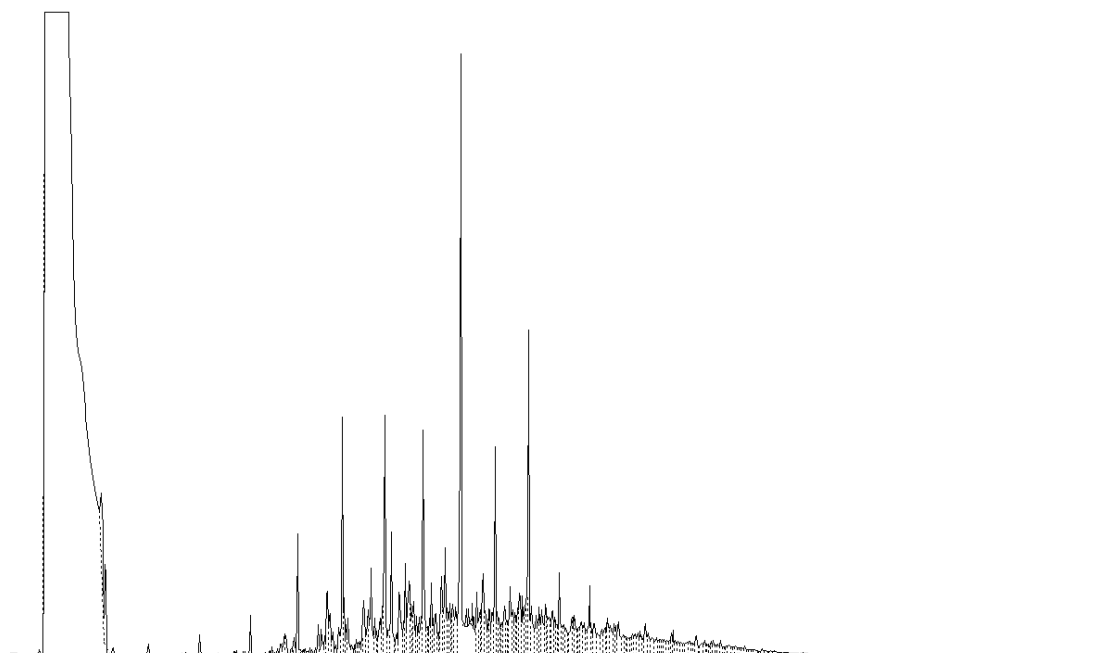


Figura AII.12– Cromatograma por GC-FID com a representação da gama de hidrocarbonetos (C6-C17) de uma fracção pesada (F2) (150°C-309°C), do ensaio de hidrogenação com 100% de óleo vegetal alimentar usado.